

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. 6
H05B 33/14

(11) 공개번호 특2000-0011462
(43) 공개일자 2000년02월25일

(21) 출원번호 10-1999-0026746
(22) 출원일자 1999년07월03일

(30) 우선권주장 19829947.81998년07월04일독일(DE)
(71) 출원인 바이엘 악티엔게젤샤프트 빌프리더 하이더
독일 데-51368 레버쿠센
(72) 발명자 호이어,헬무트-베르너
독일데-47829크레펠트카스타니엔스트라쎄7
베르만,루프
독일데-47800크레펠트사이폴러스트라쎄101
엘슈너,안드레아스
독일데-45479뮐하임레더스트라쎄6
(74) 대리인 주성민
김영

심사청구 : 없음

(54) 봉소킬레이트를함유한전자발광어셈블리

요약

본 발명에서는 기판, 애노드, 전자발광 소자 및 캐소드로 이루어지며, 두 개의 전극 중 하나 이상이 가시 광선 영역에서 투명하고, 상기 전자발광 소자는 차례로 정공 주입 영역, 정공 수송 영역, 전자발광 영역, 전자 수송 영역 및 전자 주입 영역으로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나 이상의 영역을 포함하며, 존재하는 각각의 영역이 언급한 다른 영역의 기능을 수행할 수 있는 전자발광 어셈블리에 있어서, 전자발광 소자가 8-히드록시퀴놀린 유도체의 봉소 착물을 함유하는 것을 특징으로 하는 전자발광 어셈블리를 제공한다.

색인어

전자발광 어셈블리, 전자발광 소자, 발광 다이오드, 8-히드록시퀴놀린 유도체, 중착법

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야 종래기술

전자발광(EL) 어셈블리는 전압을 가함으로써 빛 및 전류의 흐름을 방출시키는 것을 특징으로 한다. 이러한 어셈블리는 업계에서 "발광 다이오드(LED)"로 오래전부터 공지되어 있다. 이러한 빛의 방출은 빛의 방출로 양전하(정공) 및 음전하(전자)가 재결합함으로써 발생한다.

전자공학 또는 광자공학용의 발광 성분의 개발에 있어서, 현재에는 주로 무기 반도체, 예를 들어, 갈륨 아르세나이드가 사용되고 있다. 도트형 디스플레이 소자는 이러한 물질을 기재로 하여 제조할 수 있다. 광범위한 어셈블리는 가능하지 않다.

반도체 발광 다이오드에 부가하여, 중첩에 의하여 도포된 저분자량 유기 화합물을 기재로 한 전자발광 어셈블리 또한 공지되어 있다(US-A 4 539 507, US-A 4 769 262, US-A 5 077 142, EP-A 0 406 762, EP-A 0 278 758, EP-A 0 278 757).

더욱이, 폴리-(p-페닐렌) 및 폴리-(p-페닐렌-비닐렌)(PPV)과 같은 중합체가 전자발광 중합체로서 문헌[G.Leising et al, Adv. Mater. 4 (1992) No. 1; Friend et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 32(1992); Saito et al, Polymer, 1990, Vol. 31, 1137; Friend et al, Physical Review B, Vol. 42, No. 18, 11670 또는 WO 90/13148]에 기술되어 있다. 전자발광 디스플레이 중의 PPV에 대한 추가의 예는 문헌(EP-A 0 443 861, WO-A 92/03490 및 92/03491)에 기술되어 있다.

EP-A 0 294 061에서는 폴리아세틸렌을 기재로 한 광학 변조기를 소개하고 있다.

히거(Heeger) 등은 가요성 중합체 LED 제조용으로서, 가용성의 공액된 PPV 유도체를 제안하고 있다(WO-A 92/16023).

상이한 조성의 중합체 블렌드도 마찬가지로 공지되어 있다[M.Stolka et al., Pure & Appt. Chem., Vol. 67, No. 1, pp 175-182, 1995; H.Baessler et al., Adv. Mater. 1995, 7, No.6, 551; K. Nagai et al., Appl. Phys. Lett. 67 (16), 1995, 2281; EP-A 0 532 798].

일반적으로 유기 EL 어셈블리는 하나 이상의 유기 전하 수송 화합물층을 함유한다. 연속적인 층들에 있어 기본 구조는 하기와 같다.

1. 지지체, 기판
2. 베이스 전극
3. 정공 주입층
4. 정공 수송층
5. 발광층
6. 전자 수송층
7. 전자 주입층
8. 상부 전극
9. 접점
10. 봉지, 캡슐화

층 3 내지 7이 전자발광 소자를 구성한다.

이러한 구조는 가장 일반적인 경우를 나타내고, 개별적인 층을 생략하여 하나의 층이 여러가지 작용을 하게함으로써

간단하게 할 수 있다. 가장 간단한 경우에 있어서, EL 어셈블리는 두 개의 전극으로 이루어지고, 그 사이에 발광 기능을 포함하는 모든 기능을 수행하는 하나의 유기층이 위치한다. 폴리(p-페닐렌-비닐렌)을 기재로 한 이러한 시스템은, 예를 들어, WO-A 90/13148에 기술되어 있다.

다층 시스템은 층들이 기상상으로부터 연속적으로 도포되는 증착 방법에 의하여, 또는 캐스팅 방법에 의하여 형성될 수 있다. 보다 빠른 가공 속도로 인하여, 캐스팅 방법에 바람직하다. 그러나, 다음 층을 오버코팅하는 동안에 이미 도포되어 있는 층의 부분 용해 과정이 특정의 경우에 있어서는 난점이 될 수도 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 통상적인 용매 중에서 개선된 가용성을 갖는 신규한 봉소 착물 또는 킬레이트가 이미터 및(또는) 전자 전도체로서 사용되는, 높은 광 플렉스를 갖는 전자발광 어셈블리를 제공하는 것이다. 이들 신규한 봉소 착물은 기상상으로부터 증착 방법에 의하여 도포할 수 있어야 한다.

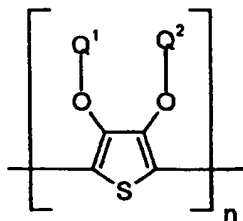
발명의 구성 및 작용

하기에 언급하는 봉소 착물을 함유하는 전자발광 어셈블리가 이러한 요구를 충족시킨다는 사실이 밝혀졌다. 하기에 서, "영역"은 "층"과 같은 의미로 사용된다.

따라서, 본 발명은 기판, 애노드, 전자발광 소자 및 캐소드로 이루어지며, 두 개의 전극중 하나 이상이 가시 광선 영역 내에서 투명하고, 전자발광 소자가 차례로 정공 주입 영역, 정공 수송 영역, 전자발광 영역, 전자 수송 영역 및 전자 주입 영역으로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나 이상의 영역을 포함하며, 존재하는 각각의 영역이 언급한 다른 영역의 기능을 수행할 수 있는 전자발광 어셈블리에 있어서, 전자발광 소자가 8-히드록시퀴놀린 유도체의 봉소 착물을 함유하는 것을 특징으로 하는 전자발광 어셈블리를 제공한다.

정공 주입 영역은 바람직하게는 화학식 (I)의 비하전 또는 양이온성 폴리티오펜을 함유한다.

<화학식 I>



상기 식에서, Q¹ 및 Q²는 서로 독립적으로 수소, 치환되거나 비치환된 (C₁-C₂₀)-알킬, CH₂OH 또는 (C₆-C₁₄)-아릴이거나, Q¹ 및 Q²는 함께 -(CH₂)_m-CH₂- (여기서, m은 0 내지 12, 바람직하게는 1 내지 5임), (C₆-C₁₄)-아릴렌을 나타내고, n은 2 내지, 10,000 바람직하게는 5 내지 5,000의 정수를 나타낸다.

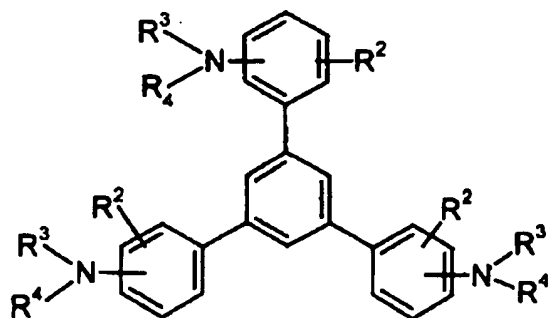
정공 주입 영역에 인접한 정공 전도 영역은 하나 이상의 방향족 3급 아미노 화합물, 바람직하게는 치환되거나 비치환된 트리페닐아민 화합물, 특히 바람직하게는 화학식(II)의 1,3,5-트리스(아미노페닐)벤젠 화합물을 함유한다.

또한, 정공 주입 영역과 캐소드 사이에 위치한 영역(들) 또한 복수의 작용을 할 수 있는데, 다시 말하면 하나의 영역이 예를 들어, 정공-주입, 정공-수송, 전자발광, 전자-수송 및(또는) 전자-주입 물질을 함유할 수 있다.

또한, 전자발광 소자도 하나 이상의 투명한 중합체성 결합제를 함유할 수 있다.

바람직하게는 치환되거나 비치환된 1,3,5-트리스(아미노페닐)벤젠 화합물은 화학식 (II)의 방향족 3급 아미노 화합물이다.

<화학식 II>



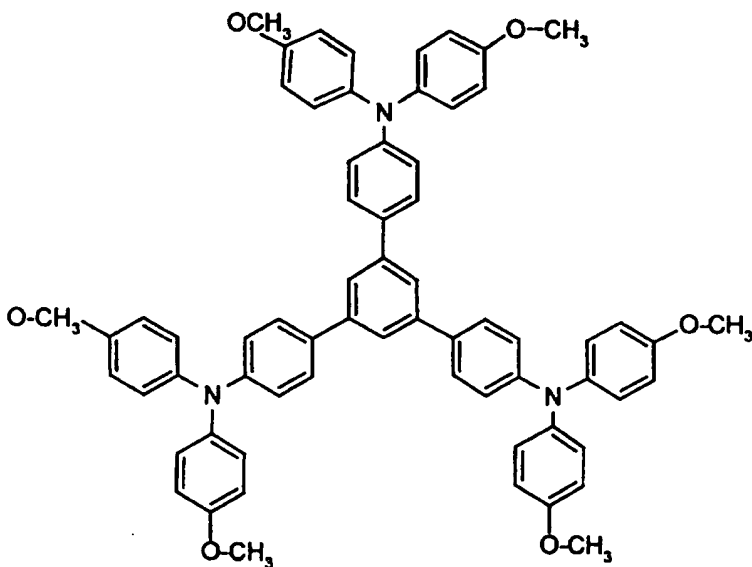
상기 식에서, R^2 는 수소, 치환되거나 비치환된 알킬 또는 할로겐이고, R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{10}) -알킬, 알콕시카르보닐-치환된 (C_1-C_{10}) -알킬 또는 치환되거나 비치환된 아릴, 아르알킬 또는 시클로알킬이고, R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 바람직하게는 (C_1-C_6) -알킬, 특히, 메틸, 에틸, n - 또는 이소-프로필, n -, 이소-, 2급- 또는 3급-부틸, (C_1-C_4) -알콕시카르보닐- (C_1-C_6) -알킬, 예를 들어 메톡시카르보닐-, 에톡시카르보닐-, 프로폭시카르보닐-, 또는 부톡시카르보닐- (C_1-C_4) -알킬, 또는 비치환되거나 (C_1-C_4) -알킬- 및(또는) (C_1-C_4) -알콕시-치환된 페닐- (C_1-C_4) -알킬, 나프틸- (C_1-C_4) -알킬, 시클로펜틸, 시클로헥실, 페닐 또는 나프틸이다.

특히 바람직하게는, R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 비치환된 페닐 또는 나프틸 또는 각각의 경우 1 내지 3 개의 메틸, 에틸, n -, 이소-프로필, 메톡시, 에톡시, n - 및(또는) 이소-프로폭시기로 치환된 페닐 또는 나프틸이다.

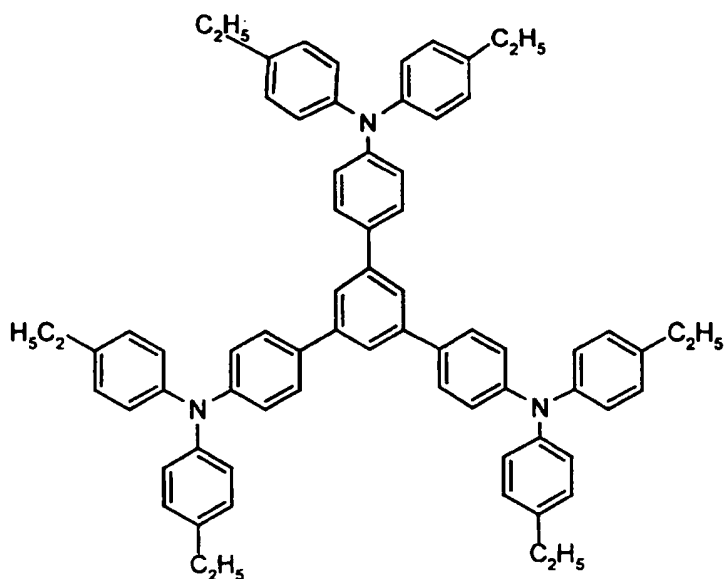
R^2 는 바람직하게는 수소, (C_1-C_6) -알킬, 예를 들어, 메틸, 에틸, n - 또는 이소-프로필, n -, 이소-, 2급 또는 3급-부틸 또는 염소이다.

전자 사진에 사용하기 위한, 이러한 화합물 및 그들의 제법은 US-A 4 923 774에 기술되어 있고, 이는 본 명세서에 참고 문헌으로 포함되어 있다. 트리스-니트로페닐 화합물은, 예를 들어, 라니 니켈(Houben-Weyl 4/1C, 14-102, Ulmann (4), 13, 135-148)의 존재 하에 일반적으로 공지된 축매 수소화에 의하여 트리스-아미노페닐 화합물로 전환시킬 수 있다. 아미노 화합물은 일반적으로 공지된 방법으로 치환된 할로겐벤젠과 반응시킬 수 있다.

하기의 화합물을 예로서 언급할 수 있다 : <화학식 A1>



<화학식 A2>



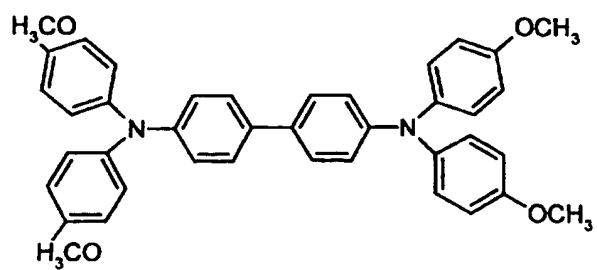
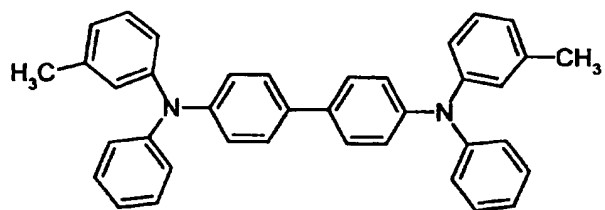
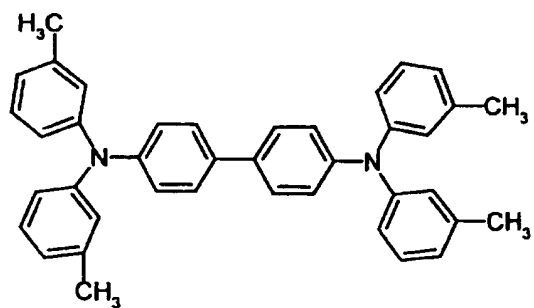
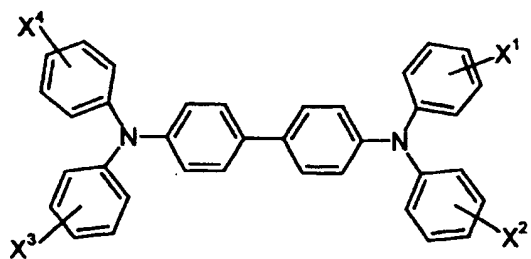
3급 아민 화합물에 부가하여, 예를 들어, 3급 아미노 화합물과의 혼합물 형태의 추가의 정공 전도체를 전자발광 소자를 형성하는데 사용할 수 있다. 이들은, 한편으로는, 이성질체의 혼합물을 포함하는 하나 이상의 화학식 (II)의 화합물일 수 있고, 다른 한편으로는, 정공 수송 화합물과 다양한 구조를 갖는 화학식 (II)의 3급 아미노 화합물의 혼합물일 수도 있다.

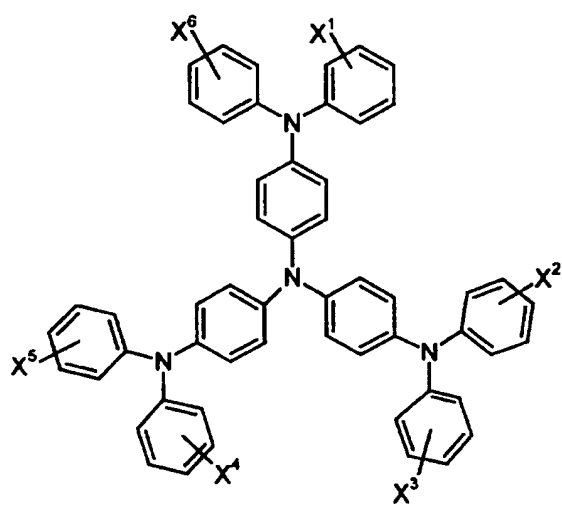
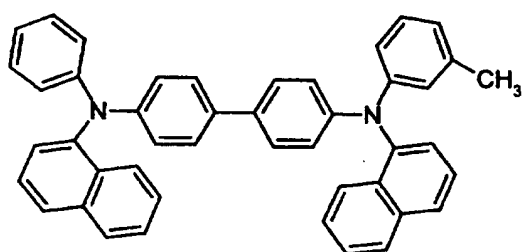
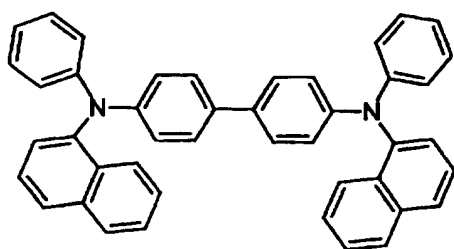
가능한 정공 주입 및 정공 전도 물질은 EP-A 0 532 798에 나타나 있다.

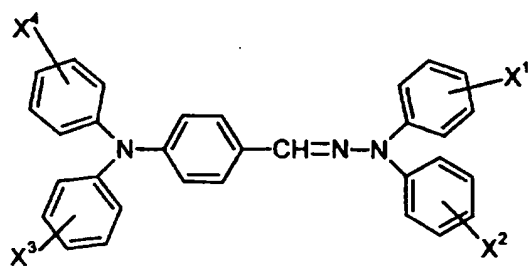
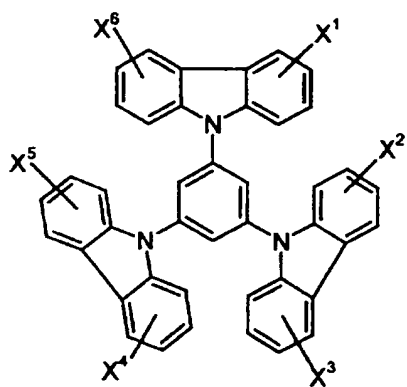
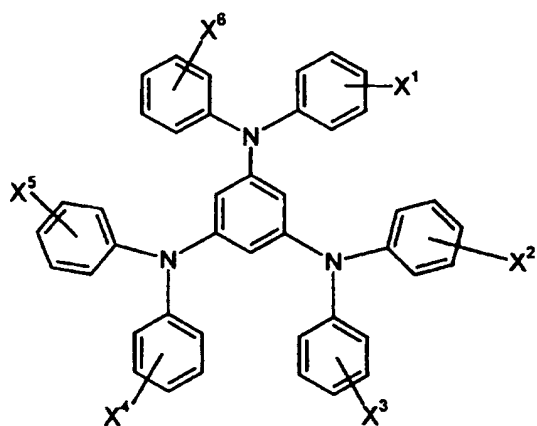
방향족 아민의 혼합물의 경우에 있어서, 화합물은 임의의 비율로 사용할 수 있다.

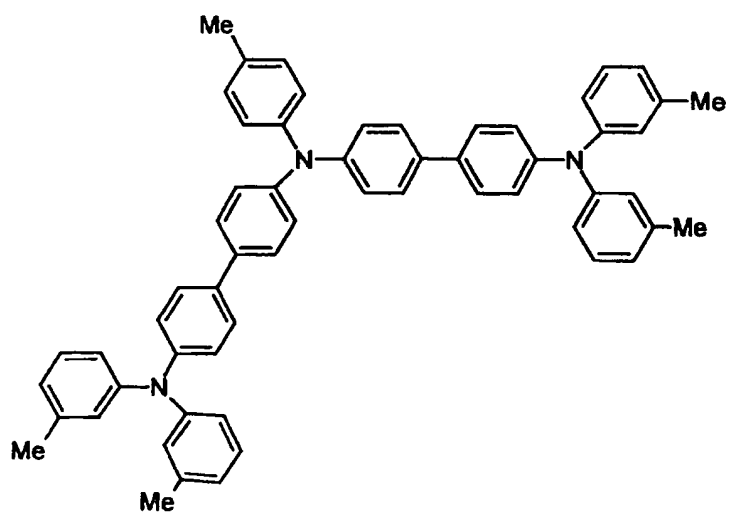
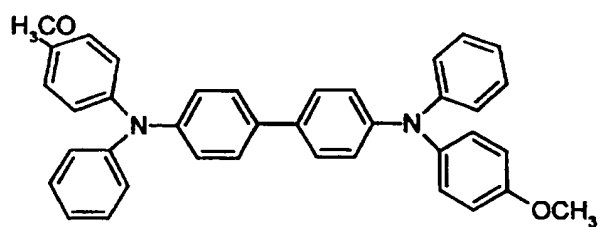
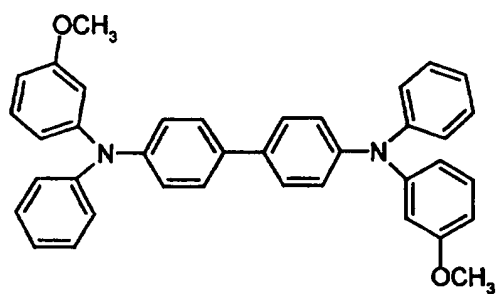
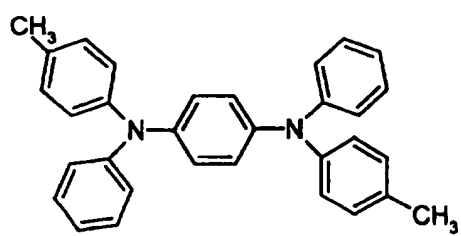
하기의 화합물을 그 예로서 언급할 수 있다.

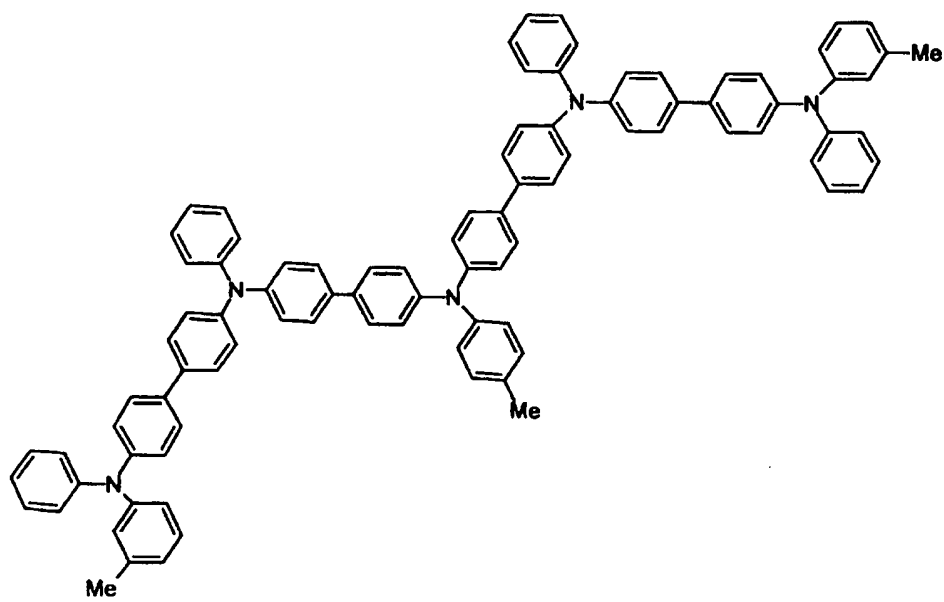
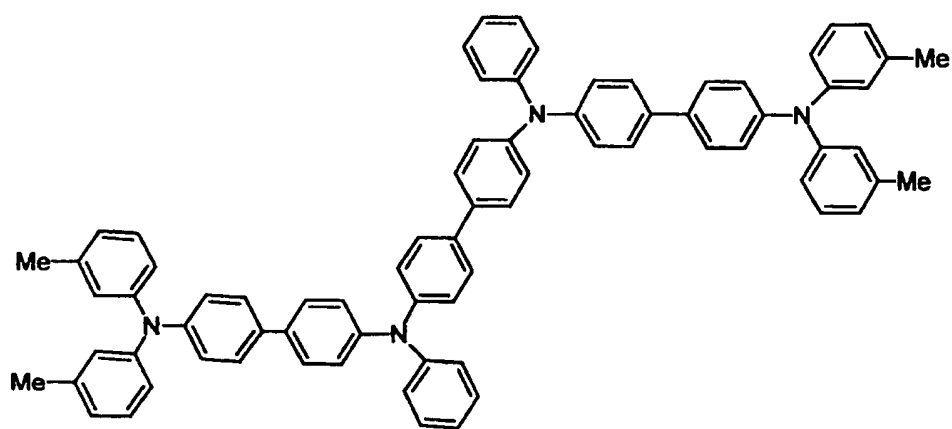
정공-전도 성질을 갖고 순수한 형태 또는 3급 아미노 화합물과의 혼합물로 사용할 수 있는 물질은, 예를 들어, 하기의 화합물이다.



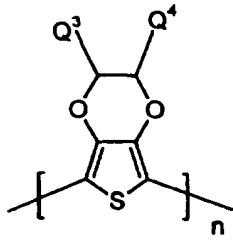




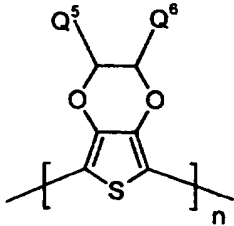








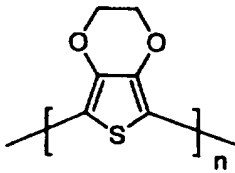
〈화학식 Ib〉



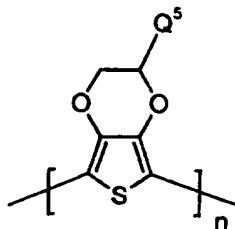
상기 식에서, Q³ 및 Q⁴는 서로 독립적으로 수소, 치환되거나 비치환된 (C₁-C₁₈)-알킬, 바람직하게는 (C₁-C₁₀)-, 특히 (C₁-C₆)-알킬, (C₂-C₁₂)-알케닐, 바람직하게는 (C₂-C₈)-알케닐, (C₃-C₇)-시클로알킬, 바람직하게는 시클로펜틸 또는 시클로헥실, (C₇-C₁₅)-아르알킬, 바람직하게는 페닐-(C₁-C₄)-알킬, (C₆-C₁₀)-아릴, 바람직하게는 페닐 또는 나프틸, (C₁-C₁₈)-알콕시, 바람직하게는 (C₁-C₁₀)-알콕시, 예를 들어, 메톡시, 에톡시, n- 또는 이소-프로폭시 또는 (C₂-C₁₈)-알킬옥시 에스테르이고, Q⁵ 및 Q⁶은 서로 독립적으로 수소 또는 (C₁-C₁₈)-알킬, 바람직하게는 (C₁-C₁₀)-, 특히 (C₁-C₆)-알킬, (C₂-C₁₂)-알케닐, 바람직하게는 (C₂-C₈)-알케닐, (C₃-C₇)-시클로알킬, 바람직하게는 시클로펜틸 또는 시클로헥실, (C₇-C₁₅)-아르알킬, 바람직하게는 페닐-(C₁-C₄)-알킬, (C₆-C₁₀)-아릴, 바람직하게는 페닐 또는 나프틸, (C₁-C₁₈)-알콕시, 바람직하게는 (C₁-C₁₀)-알콕시, 예를 들어, 메톡시, 에톡시, n- 또는 이소-프로폭시 또는 (C₂-C₁₈)-알킬옥시 에스테르이고, 각각은 하나 이상의 술포네이트기로 치환되며, Q⁵가 수소인 경우, Q⁶는 수소가 아니고, Q⁶이 수소인 경우, Q⁵는 수소가 아니며, n은 2 내지 10,000, 바람직하게는 5 내지 5,000의 정수이다.

화학식 (Ia-1) 및 (Ib-1)의 양이온성 또는 비하전된 폴리티오펜이 특히 바람직하다.

〈화학식 Ia-1〉



〈화학식 Ib-1〉



상기 식에서, Q⁵ 및 n은 상기에서 정의한 바와 같다.

양전하를 보상하기 위하여, 양이온 형태의 폴리티오펜은 음이온, 바람직하게는 폴리음이온을 함유한다.

폴리음이온으로서, 카르복실산 중합체, 예를 들어, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 또는 폴리말레산 및 술포산 중합체, 예를 들어, 폴리스티렌술포산 및 폴리비닐술포산의 음이온이 바람직하다. 이들 폴리카르복실산 및 폴리술포산은

비닐카르복실산 및 비닐술폰산과 다른 중합성 단량체, 예를 들어, 아크릴레이트 및 스티렌과의 공중합체일 수 있다.

카운터이온으로서 폴리스티렌술폰산의 음이온이 특히 바람직하다.

폴리음이온을 형성하는 폴리산의 분자량은 바람직하게는 1,000 내지 2,000,000, 특히 바람직하게는 2,000 내지 500,000이다. 폴리산 또는 그들의 알칼리 금속염은 상업적 시판되고 있으며, 예를 들어, 폴리스티렌술폰산 및 폴리아크릴산이 있고, 공지된 방법(예를 들어, 문헌[Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volume E 20 Makromolekulare Stoffe, Part 2 (1987), p. 1141 ff.] 참조)으로 제조할 수도 있다.

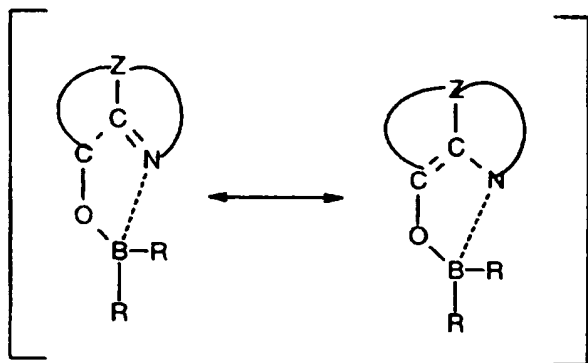
폴리디옥시티오펜 및 폴리음이온의 분산액을 제조하는데 필요한 유리 폴리산 대신에, 폴리산의 알칼리 금속염과 상응하는 양의 일가산의 혼합물을 사용할 수도 있다.

화학식 (Ib) 및 (Ib-1)의 경우에 있어서, 폴리디옥시티오펜은 단량체 유니트 그 자체에 양전하 및 음전하를 함유한다.

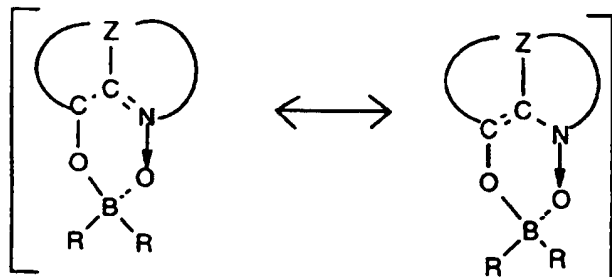
또한, 본 발명의 어셈블리는 결합제로서 중합체 및(또는) 공중합체, 예를 들어, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 카르보네이트, 예를 들어, SAN 또는 스티렌-아크릴레이트와 같은 스티렌의 공중합체, 폴리술폰, 비닐-합유 단량체를 기재로 한 중합체, 예를 들어, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐카르바졸, 비닐 아세테이트 및 비닐알콜 중합체 및 공중합체, 폴리올레핀, 시클릭 올레핀 공중합체, 폐녹시 수지 등을 함유할 수 있다. 또한, 다양한 중합체의 혼합물을 사용할 수도 있다. 중합체성 결합제는 10,000 내지 2,000,000 g/몰의 분자량을 갖고, 가용성이고 필름-형성성이며, 가시 광선 영역에서 투명하다. 이들은, 예를 들어, 문헌[Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed., A. Wiley-Interscience publication]에 기술되어 있다. 이들은 통상적으로 전자발광 소자의 충진량을 기준으로 하여 95 중량% 이하, 바람직하게는 80 중량% 이하의 양으로 사용된다.

붕소 착물 (붕소 킬레이트)은 바람직하게는 화학식 (IIIa) 또는 (IIIb)의 화합물이다.

〈화학식 IIIa〉



〈화학식 IIIb〉

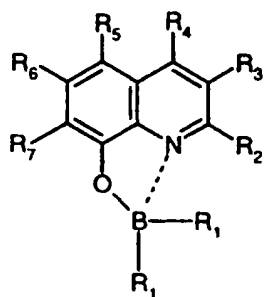


상기 식에서, Z는 2 개의 형태에서 독립적으로 2 개 이상의 융합된 고리를 포함하는 구조를 완성하는 원자이고, R은 아릴 라디칼 또는 F 원자이다.

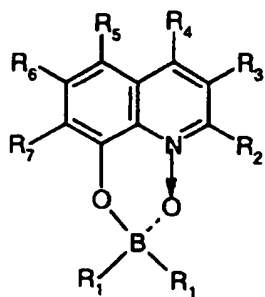
Z는 하나가 아줄 또는 아진 고리인 2 개 이상의 융합된 고리를 포함하는 헤테로시클릭 분자 부분을 완성하고, 추가의 지방족 또는 방향족 고리가 2 개의 융합된 고리에 추가로 결합될 수 있다. 또한, 추가의 지방족 라디칼 또는 할로겐 원자가 이 고리에 결합할 수 있다.

화학식 (III)은 특히 바람직하게는 화학식 (IIIc) 또는 (III d)의 화합물이다.

〈화학식 IIIc〉



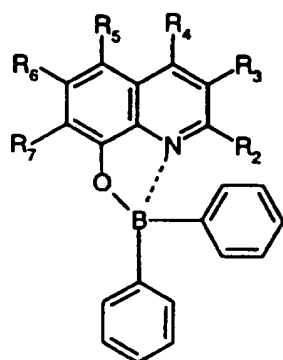
〈화학식 III d〉



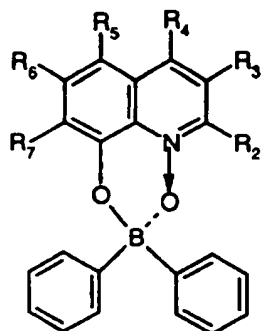
상기 식에서, R₁은 치환되거나 비치환된 (C₆-C₁₀)-아릴 또는 할로겐이고, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ 및 R₇은 서로 독립적으로 수소, 치환되거나 비치환된 (C₁-C₁₆)-알킬, 할로겐, 술폰아미드, 시아노 또는 치환되거나 비치환된 아미노기이다.

화학식 (III)은 매우 특히 바람직하게는 화학식 (IIIe), (III f) 또는 (III g)의 화합물이다.

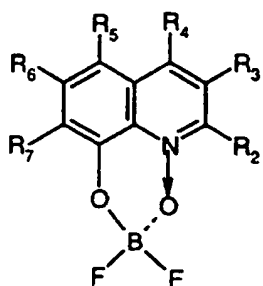
〈화학식 IIIe〉



〈화학식 III f〉



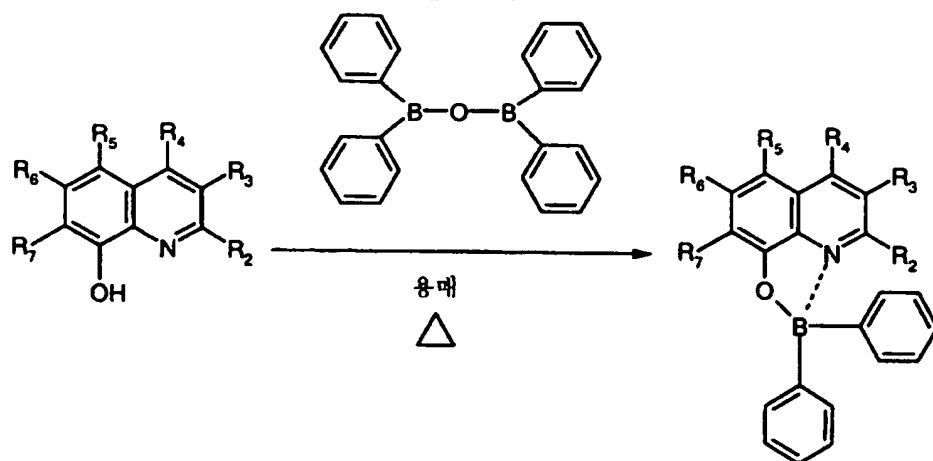
〈화학식 IIIg〉



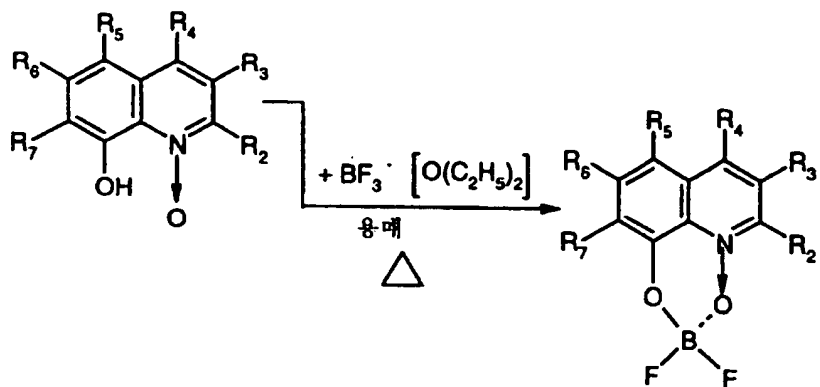
상기 식에서, R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 및 R_7 은 서로 독립적으로 특히 수소, 분지되거나 비분지된 (C_1 - C_{12})-알킬 (예를 들어 메틸, 에틸 또는 4-에틸-1-메틸옥틸), 염소, 술폰아미드 라디칼, 시아노 또는 치환된 아미노기이다.

이러한 화합물 및 그의 제법은 화학 분석에서 형광 화합물로서 공지되어 있으며 예를 들어 문헌[E. Hohaus, F. Umland; Chem. Ber. 102. 4025-4031 (1969)]에 기재되어 있다.

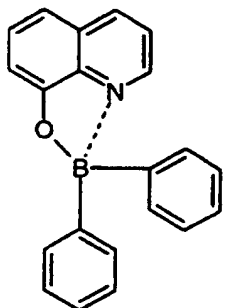
일반적인 합성 도식은 용매의 선택에 따라만 다르다:



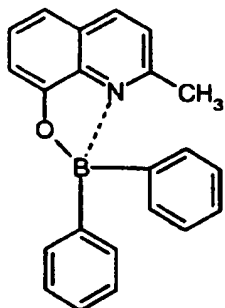
또는



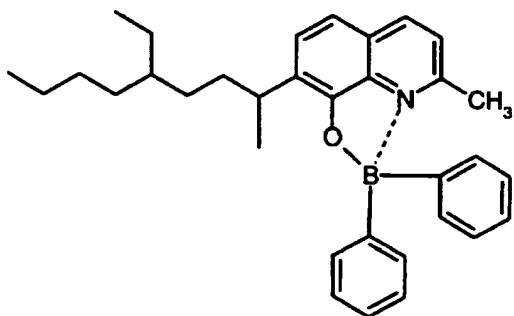
화합물 (III)의 예는 하기와 같다 : <화학식 B1>



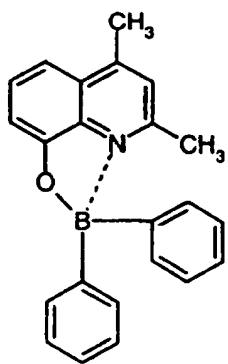
<화학식 B2>



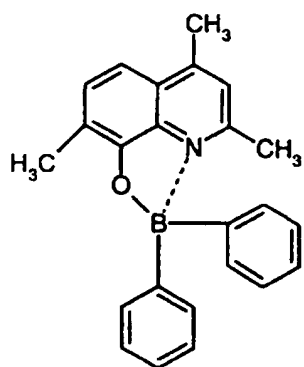
<화학식 B3>



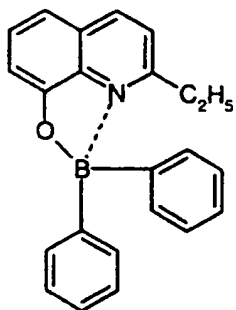
<화학식 B4>



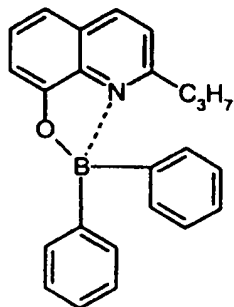
〈화합식 B5〉



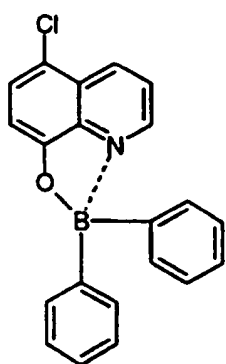
〈화합식 B6〉



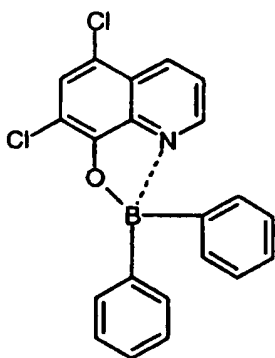
〈화합식 B7〉



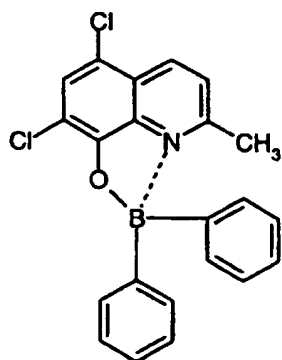
〈화합식 B8〉



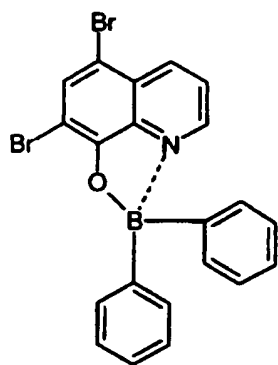
〈화학식 B9〉



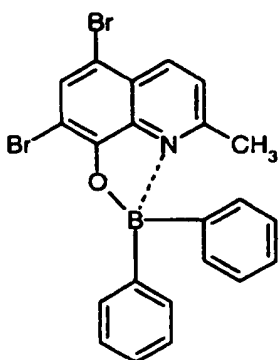
〈화학식 B10〉



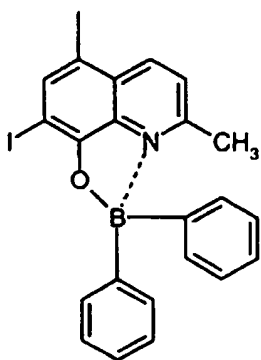
〈화학식 B11〉



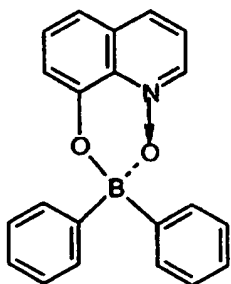
〈화학식 B12〉



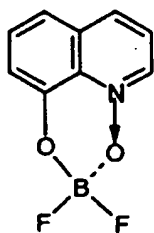
〈화학식 B13〉



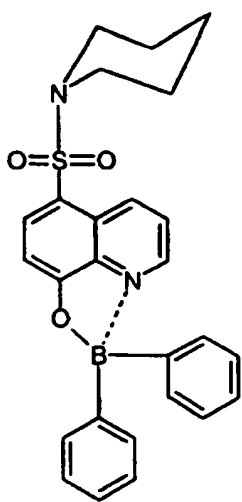
〈화학식 B14〉



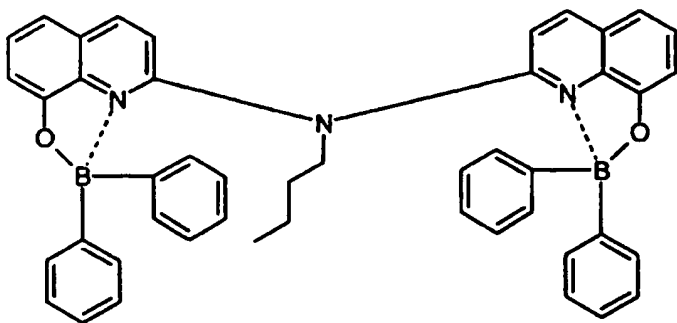
〈화학식 B15〉



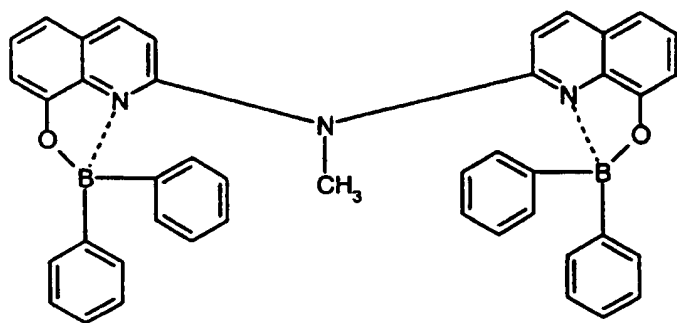
〈화학식 B16〉



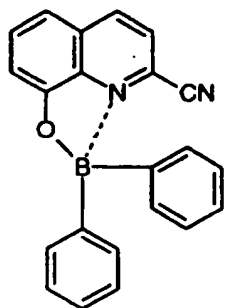
〈화학식 B17〉



〈화학식 B18〉



〈화학식 B19〉



화학식 (B1) 내지 (B19) 중 하나 이상의 화합물을 사용할 수 있다.

몇몇의 8-히드록시퀴놀린 리간드가 상업적으로 시판되고 있으며, 이들은 공지된 방법 또는 유기 화학적 방법 [R.G.W. Hallingshead, Vol. 1, Chap. 6, Butterworths, London (1954)]으로 제조할 수도 있다.

전자발광 소자를 제조하기 위하여, 봉소 착물 및, 바람직한 경우, 3급 아미노 화합물 및 결합제를 적절한 용매에 용해 시키고, 캐스팅, 닥터 블레이드 코팅 또는 스프인 코팅에 의하여 적절한 기판에 도포한다. 그러나, 바람직한 경우, 봉소 착물은 증착 방법에 의하여 개별적인 층으로서 도포할 수도 있다. 기판은 예를 들어, 투명한 전극이 제공된 유리 또는 중합체 재료일 수 있다. 중합체 재료로서는, 예를 들어, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 (예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트), 폴리스폰 또는 폴리이미드 필름을 사용할 수 있다.

적절한 투명 전극은 (a) 금속 산화물, 예를 들어, 산화인듐-주석(ITO), 산화주석(NESA), 산화아연, 도핑된 산화주석, 도핑된 산화아연 등, (b) 반투명 금속 필름, 예를 들어, Au, Pt, Ag, Cu 등 (c) 전도성 중합체 필름, 예를 들어, 폴리아닐린, 폴리티오펜 등이다.

금속 산화물 전극 및 반투명 금속 필름 전극은 증착, 스퍼터링, 도금 등의 기술에 의하여 박층으로서 도포된다. 전도성 중합체 필름은 스프인 코팅, 캐스팅, 닥터 블레이드 코팅 등의 기술에 의하여 용액으로부터 도포된다.

투명 전극의 두께는 3 nm 내지 수 μm , 바람직하게는 10 nm 내지 500 nm이다.

전자발광층은 박막으로서 투명 전극 또는 존재할 수 있는 전하 수송층에 직접 도포된다. 막의 두께는 10 내지 500 nm, 바람직하게는 20 내지 400 nm, 특히 바람직하게는 50 내지 250 nm이다.

추가적 전하 수송층을 카운터전극을 도포하기 전에 전자발광층 상에 삽입할 수 있다.

적절한 중간 전하 수송층은, 바람직한 경우, 불렌드로서 중합체 또는 저분자량 형태일 수 있는 정공 전도체 또는 전자 전도체 물질일 수 있으며, 이들은 EP-A 0 532 798에 기술되어 있다. 특히 적절한 전하 수송 물질은 특별하게 치환된 폴리티오펜이고, 이는 정공 수송 특성을 갖는다. 이들은, 예를 들어, EP-A 0 686 662에 기술되어 있다.

중합체성 결합제 중 저분자량 정공 전도체의 함량은 2 내지 97 중량%의 범위내에서 다양할 수 있고, 이는 바람직하게는 5 내지 95 중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 90 중량%, 특히 10 내지 85 중량%이다. 정공 주입 또는 정공 전도 영역은 다양한 방법에 의하여 침착시킬 수 있다.

또한, 필름-형성 정공 전도체는 순수한 형태(100 % 정공 전도체)로 사용할 수 있다. 바람직한 경우, 정공 주입 또는 정공 전도 영역은 일정량의 전자발광 물질을 함유할 수 있다.

단지 저분자량 화합물로만 구성된 불렌드를 증착시킬 수 있고, 저분자량 화합물에 부가하여 결합제를 함유할 수 있는 가용성인 필름-형성 불렌드를 용액으로부터 예를 들어, 스프인 코팅, 캐스팅 또는 닥터 블레이드 코팅에 의하여 침착시킬 수 있다.

또한, 정공 전도체층에 개별적인 층으로서 이미징 및(또는) 전자-전도 물질을 도포할 수도 있다. 여기서, 이미징 물질을 도판트로서 화합물 (III)을 함유하는 층에 도포할 수도 있고, 전자-전도 물질을 추가로 도포할 수도 있다. 또한, 전자발광 물질을 전자 주입 또는 전자 전도층에 도포할 수도 있다.

중합체성 결합제 중의 저분자량 전자 전도체의 함량은 2 내지 95 중량%의 범위내에서 다양할 수 있고, 이는 바람직하게는 5 내지 90 중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 85 중량%이다. 또한, 필름-형성 전자 전도체는 순수한 형태(100 % 전자 전도체)로 사용할 수도 있다.

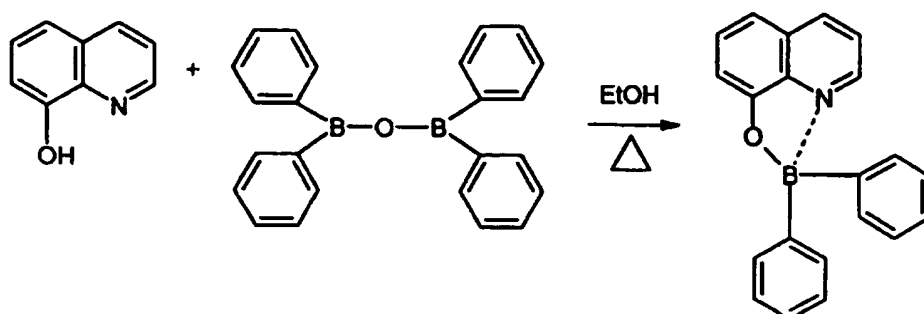
카운터전극은 투명할 수 있는 전도성 물질을 포함한다. 바람직한 전도성 물질은 금속, 예를 들어, Al, Au, Ag, Mg, In 등 또는 합금 및 이들의 산화물이고, 이들은 증착, 스퍼터링 및 도금과 같은 기술에 의하여 도포될 수 있다.

본 발명의 어셈블리는 두 개의 전극에 연결된 두 개의 전기적 도선 (예를 들어, 금속 전선)에 의하여 전력 공급원에 연결된다.

0.1 내지 100 볼트의 DC 전압을 인가할 때, 어셈블리는 200 내지 2,000 nm의 파장을 갖는 빛을 방출한다. 이들은 200 내지 2,000 nm의 광발광을 나타낸다.

본 발명에 따른 어셈블리는 조명용 및 정보 표시용 유니트의 생산에 적절하다.

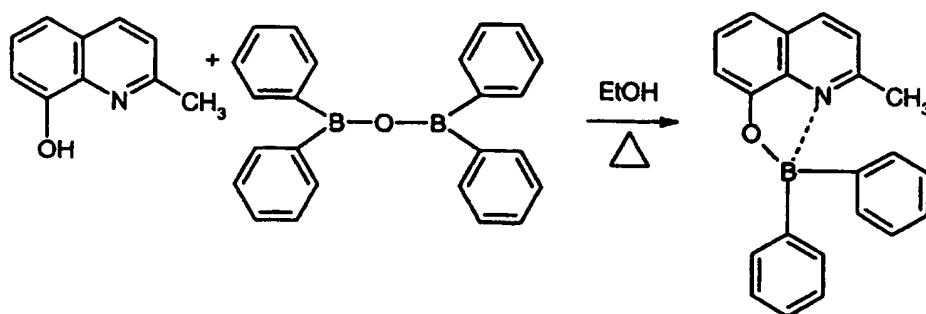
실시에 <실시에 1>



새롭게 재결정시킨 8-히드록시퀴놀린 0.5 g (3.44 밀리몰) 및 디페닐붕산 무수물 1.19 g (3.44 밀리몰)을 무수 에탄올 120 ml와 함께 반응 용기에 넣고, 보호 N

₂ 대기 하에 2 시간 동안 환류하였다. 냉각하고 몇 시간 후, 황녹색 형광을 갖는 용액으로부터 황색 고체가 침전되었다. 이어서, 이 고체를 에탄올로부터 재결정할 수 있었다. 건조 후, 진한 황색을 갖는 고체 0.94 g (이론치의 88.4 % 이상)을 수득하였다. 이 고체는 진한 황녹색 고체-상태 형광을 나타냈고, 메탄올에 충분히 용해되었다.

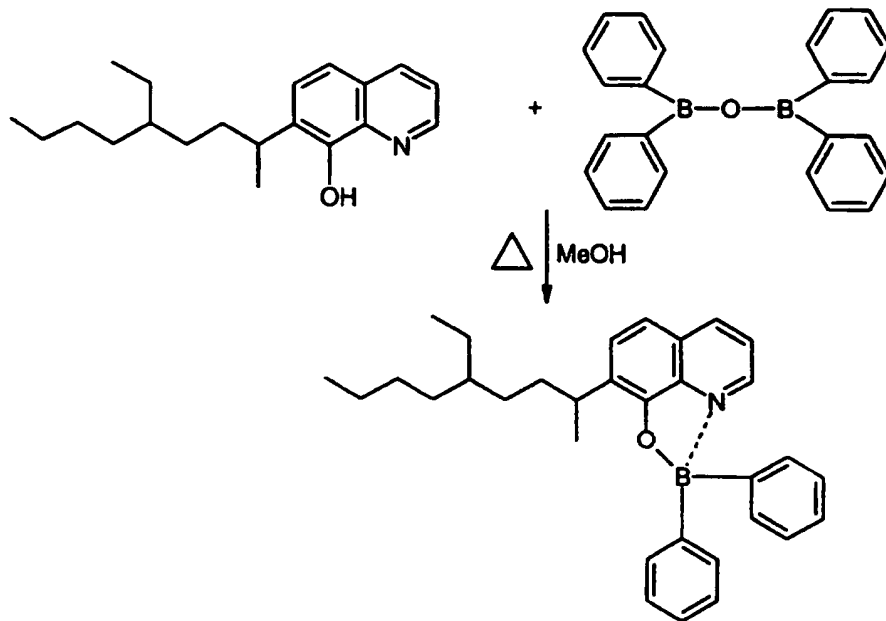
<실시에 2>



새롭게 재결정시킨 8-히드록시퀴날딘 0.5 g (3.14 밀리몰) 및 디페닐붕산 무수물 1.09 g (3.14 밀리몰)을 무수 에탄올 50 ml와 함께 반응 용기에 넣고, 보호 N

₂ 대기 하에 6 시간 동안 환류하였다. 냉각하고 몇 시간 후, 황녹색 형광을 갖는 용액으로부터 황색 고체가 침전되었다. 이어서, 이 고체를 에탄올로부터 재결정할 수 있었다. 건조 후, 진한 황색을 갖는 고체 0.9 g (이론치의 88.7 % 이상)을 수득하였다. 이 고체는 진한 황녹색 고체-상태 형광을 나타냈고, 메탄올에 충분히 용해되었다.

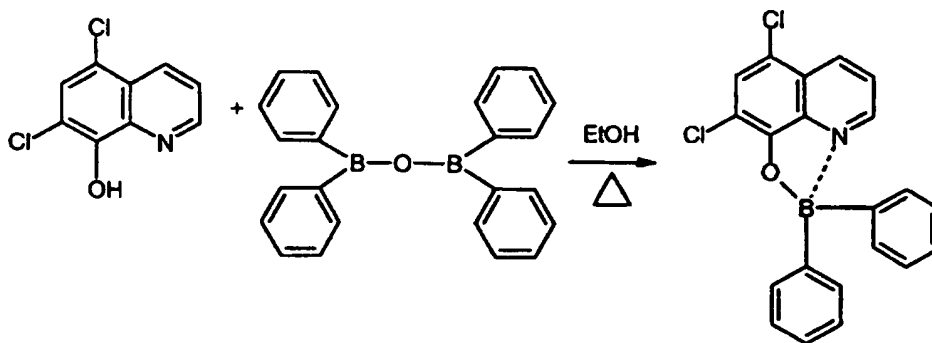
<실시에 3>



미리 칼럼 크로마토그래피로 정제한 7-(4-에틸-1-메틸옥틸)-8-히드록시퀴놀린 1 g (3.34 밀리몰) 및 디페닐붕산 무수물 1.16 g (3.34 밀리몰)을 무수 에탄올 100 ml와 함께 반응 용기에 넣고, 보호 N₂

2 대기 하에 7 시간 동안 환류하였다. 황녹색 형광을 갖는 반응 혼합물을 수득하고, 이를 회전 증발기에서 증발시켰다. 조 생성물을 크로마토그래피로 정제한 후, 진한 황녹색 형광을 갖는 생성물 0.8 g (이론치의 51 %)을 수득하였다.

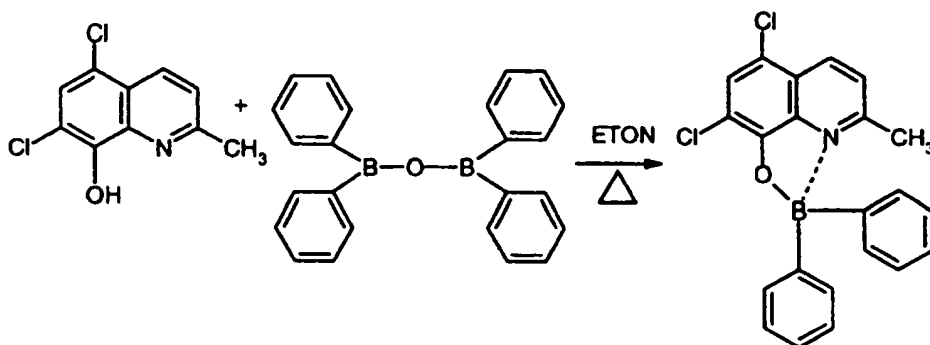
<실시에 4>



새롭게 재결정시킨 5,7-디클로로-8-히드록시퀴놀린 0.6 g (2.8 밀리몰) 및 디페닐붕산 무수물 0.97 g (2.8 밀리몰)을 무수 에탄올 250 ml와 함께 반응 용기에 넣고, 보호 N₂

2 대기 하에 4 시간 동안 환류하였다. 황녹색 형광을 갖는 용액으로부터 황색 고체가 침전되었다. 이어서, 이 고체를 에탄올로부터 재결정할 수 있었다. 건조 후, 진한 황색을 갖는 고체 1 g (이론치의 94.5 % 이상)을 수득하였다. 이 고체는 진한 황녹색 고체-상태 형광을 나타냈고, 메탄올 및 에탄올에 충분히 용해되었다.

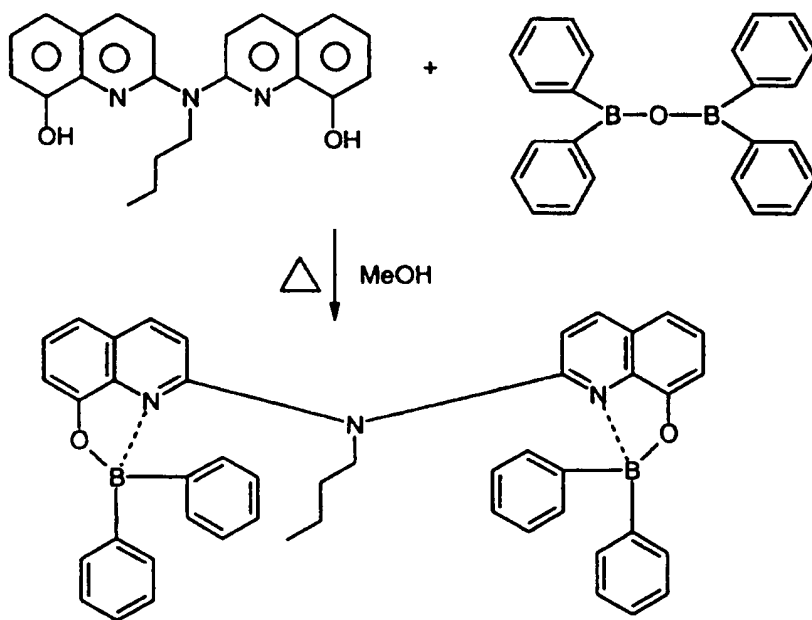
<실시에 5>



새롭게 재결정시킨 5,7-디클로로-8-히드록시퀴날딘 0.7 g (3.06 밀리몰) 및 디페닐붕산 무수물 1.06 g (3.06 밀리몰)을 무수 에탄올 100 ml와 함께 반응 용기에 넣고, 보호 N

2 대기 하에 8 시간 동안 환류하였다. 황녹색 형광을 갖는 용액으로부터 황색 고체가 침전되었다. 이어서, 이 고체를 에탄올로부터 재결정할 수 있었다. 건조 후, 진한 레몬색을 갖는 고체 1.19 g (이론치의 91.7 % 이상)을 수득하였다. 이 고체는 진한 황녹색 고체-상태 형광을 나타냈고, 메탄올에 충분히 용해되었다.

<실시에 6>



N-부틸-2,2'-이미노-비스(8-히드록시퀴놀린) 1 g (2.78 밀리몰) 및 디페닐붕산 무수물 1.92 g (5.56 밀리몰)을 무수 메탄올 50 ml와 함께 반응 용기에 넣고, 보호 N

2 대기 하에 5 시간 동안 환류하였다. 냉각하고 몇 시간 후, 황색 형광을 갖는 용액으로부터 레몬색 고체가 침전되었다. 이어서, 이 고체를 에탄올로부터 재결정할 수 있었다. 건조 후, 진한 레몬색을 갖는 고체 1.29 g (이론치의 67.5 % 이상)을 수득하였다. 이 고체는 진한 황색 고체-상태 형광을 나타냈고, 메탄올에 충분히 용해되었다.

실시에 : 물리적 부분 <실시에 1> 물질 B1을 디클로로에탄에 용해시켜서 10 mm 석영 셀 중 400 nm에서의 흡광도가 $A=0.05$ 였다. 형광 스펙트럼 및 여기 스펙트럼을 형광 스펙트로미터 (Edinburgh, FS900)를 사용하여 이 용액 상에 기록하였다. 최대 여기 스펙트럼은 372 nm, 최대 방출은 500 nm였다. λ

$\epsilon_{ex} = 372 \text{ nm}$ 에서 여기서 디클로로에탄 중의 물질의 양자 수득량은 $\phi=0.34$ 였다.

〈실시에 2〉 물질 B2를 사용하여 실시예 1의 과정을 반복하였다. 최대 여기 스펙트럼은 372 nm, 최대 방출은 500 nm였다. λ

λ_{ex} = 372 nm에서 여기서 디클로로에탄 중의 물질의 양자 수득량은 $\phi=0.40$ 이었다.

〈실시에 3〉 물질 B9를 사용하여 실시예 1의 과정을 반복하였다. 최대 여기 스펙트럼은 410 nm, 최대 방출은 533 nm였다. λ

λ_{ex} = 410 nm에서 여기서 디클로로에탄 중의 물질의 양자 수득량은 $\phi=0.094$ 이었다.

〈실시에 4〉 물질 B11을 사용하여 실시예 1의 과정을 반복하였다. 최대 여기 스펙트럼은 411 nm, 최대 방출은 536 nm였다. λ

λ_{ex} = 411 nm에서 여기서 디클로로에탄 중의 물질의 양자 수득량은 $\phi=0.056$ 이었다.

〈실시에 5〉 본 발명에 따른 물질 B1을 유기 발광 다이오드(OLED)의 제조에 사용하였다. OLED의 제조에 있어서, 하기의 공정을 사용하였다;

1. ITO 기판의 세척

ITO-코팅 유리 (Merck Balzers AG, FL, Part. No. 253 674 XO)를 50 mm × 50 mm 조각 (기판)으로 재단하였다. 이어서, 기판을 초음파 조 중에서 15 분 동안 3 % 농도 수성 무카솔(Mukasol) 용액으로 세정하였다. 이어서, 기판을 증류수로 세정하고, 원심분리기 중에서 회전 건조시켰다. 이 세정 및 건조 공정을 10 회 반복하였다.

2. ITO에 바이트론(Baytron)(상표명) P층의 도포

1.3 % 농도 폴리에틸렌디옥시테오펜/폴리스티렌술포산 용액 (Bayer AG, Baytron P) 약 10 ml를 여과(Millipore HV, 0.45 μ m)하였다. 이어서 기판을 스핀 도포기 상에 놓고 여과된 용액을 기판의 ITO-코팅된 측면상에 분포시켰다. 이어서, 기판 상의 과량의 용액을 3 분에 걸쳐 500 rpm으로 플레이트를 회전시켜 제거하였다. 이어서, 이러한 방식으로 코팅된 기판을 5 분 동안 110 °C 핫플레이트 상에서 건조시켰다. 층의 두께는 60 nm였다(Tencor, Alphastep 200).

3. 정공 전도층의 도포

폴리비닐카르바졸 (BASF, Luvican) 1 중량부, 페닐아민 (Agfa-Gevaert, Compound A1) 1 중량부 및 페닐아민 (Agfa-Gevaert, Compound A2) 1 중량부를 포함하는 1.5 % 농도 디클로로에탄 용액 5 ml를 여과(Millipore HV, 0.45 μ m)하고, 건조된 바이트론 P층 상에 분포시켰다. 이어서, 30 초 동안 800 rpm으로 플레이트를 회전시켜 기판상의 과량의 용액을 제거하였다. 이러한 방식으로 코팅된 기판을 5 분 동안 110 °C 핫플레이트 상에서 건조시켰다. 층의 두께는 150 nm였다.

4. 증착에 의한 광-이미팅/전자-주입층의 도포

제3 유기층 즉, 본 발명에 따른 물질 B1을 가열 증착에 의해 상기 2 개의 유기층에 도포하였다. 이는 증착 유니트 (Leybold, Univex 350)에서 수행하였다. 증착 과정 중 증착 유니트에서의 압력은 10

10^{-3} Pa이고 증착 속도는 2 Å/초였다. 3 개의 유기층의 총 두께는 200 nm였다.

5. 증착에 의한 금속 캐소드의 도포

금속 전극을 증착에 의해 유기층 시스템에 도포하였다. 이러한 목적을 위하여, 기판을 아래로 향한 유기층 시스템으로 천공된 마스크 (정공 직경: 5 mm) 상에 놓았다. 10

10^{-3} Pa의 압력에서, 원소 Mg 및 Ag를 2 개의 증착 보우트로부터 평행하게 증발시켰다. 증착 속도는 Mg에 대해서 28 Å/초였다. 증착된 금속 접촉면의 두께는 500 nm였다.

유기 LED의 2 개의 전극을 전기 도선을 통하여 전압 공급원에 연결하였다. 양극은 ITO 전극에 연결하고, 음극은 MgAg 전극에 연결하였다.

2.5 볼트의 전압으로부터, 포토다이오드 (EG & G C30809E)를 사용하여 전자발광을 감지할 수 있었다. 6 볼트의 전압에서, 단위 면적 당 전류는 1 mA/cm

²가 흐르고, 전자발광을 쉽게 볼 수 있었다. 전자발광의 색은 (x=0.302; y=0.4)였다.

〈실시에 6〉 본 발명에 따른 물질 B9를 유기 발광 다이오드 (OLED)의 제조에 사용하였다.

제3 유기층으로서 본 발명에 따른 물질 B9를 가열 증착에 의하여 2 개의 제1 층에 도포하는 것을 제외하고, 실시예 5에 기술되어 있는 바와 같은 제조 공정 및 전자 작동 공정을 수행하였다. 이는 증착 유니트 (Leybold, Univex 350)내에서 수행하였다. 증착 도중 증착 유니트내의 압력은 10

⁻³ Pa이었고, 증착 속도는 2 Å/초였다. 3 개의 유기층의 총 두께는 200 nm였다.

유기 LED의 2 개의 전극을 전기 도선을 통하여 전압 공급원에 연결하였다. 양극은 ITO 전극에 연결하고, 음극은 MgAg 전극에 연결하였다.

2.5 V의 전압으로부터, 전자발광은 포토다이오드 (EG & G C30809)를 사용하여 검출할 수 있었다. 4 V의 전압에서, 단위 면적 당 전류는 1 mA/cm

²이었고, 전자발광을 쉽게 볼 수 있었다. 전자발광의 색은 (x=0.412; y=0.482)였다.

〈실시에 7〉 본 발명에 따른 물질 B8을 유기 발광 다이오드(OLED)의 제조에 사용하였다.

제3 유기층으로서 본 발명에 따른 물질 B8을 가열 증착에 의하여 2 개의 제1 층에 도포하는 것을 제외하고, 실시예 5에 기술되어 있는 바와 같은 OLED의 제조 공정 및 전자 작동 공정을 수행하였다. 이는 증착 유니트 (Leybold, Univex 350)에서 수행하였다. 증착 도중 증착 유니트내의 압력은 10

⁻³ Pa였고, 증착 속도는 2 Å/초였다. 3 개의 유기층의 총 두께는 200 nm였다.

4.5 V의 전압으로부터, 전자발광은 포토다이오드 (EG & G C30809)를 사용하여 검출할 수 있었다. 12 V의 전압에서, 단위 면적 당 전류는 1 mA/cm

²이었고, 전자발광을 쉽게 볼 수 있었다. 전자발광의 색은 녹색색이었다.

발명의 효과

본 발명에서는 통상적인 용매 중에서 개선된 가용성을 갖는 착물이 이미터 및(또는) 전자 전도체로서 사용되는, 높은 광 플럭스를 갖는 전자발광 어셈블리를 제공하였다. 이들 신규한 8-히드록시퀴놀린 유도체의 봉소 착물은 가스상으로부터 증착 방법에 의하여 도포할 수 있었다.

(57)청구의 범위

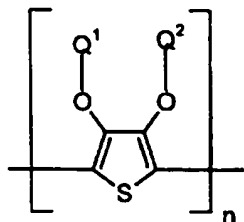
청구항1

기관, 애노드, 전자발광 소자 및 캐소드로 이루어지며, 두 개의 전극 중 하나 이상이 가시 광선 영역에서 투명하고, 전자발광 소자가 차례로 정공 주입 영역, 정공 수송 영역, 전자발광 영역, 전자 수송 영역 및 전자 주입 영역으로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나 이상의 영역을 포함하며, 존재하는 각각의 영역이 언급한 다른 영역의 기능을 수행할 수 있는 전자발광 어셈블리에 있어서, 전자발광 소자가 8-히드록시퀴놀린 유도체의 봉소 착물을 함유하는 것을 특징으로 하는 전자발광 어셈블리.

청구항2

제1항에 있어서, 정공 주입 영역이 하기 화학식 (I)의 비하전 또는 양이온성 폴리티오펜을 함유하는 것을 특징으로 하는 전자발광 어셈블리.

<화학식 I>

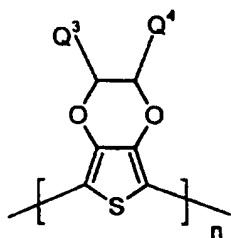


상기 식에서, Q¹ 및 Q²는 서로 독립적으로 수소, 치환되거나 비치환된 (C₁-C₂₀)-알킬, CH₂OH 또는 (C₆-C₁₄)-아릴 이거나, Q¹ 및 Q²는 함께 -(CH₂)_m-CH₂- (여기서, m은 0 내지 12, 바람직하게는 1 내지 5임), (C₆-C₁₄)-아릴렌을 나타내고, n은 2 내지 10,000, 바람직하게는 5 내지 5,000의 정수이다.

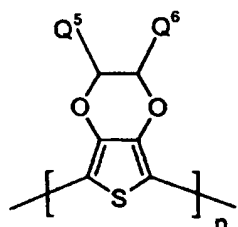
청구항3

제1항에 있어서, 정공 주입 영역이 화학식 (Ia) 또는 (Ib)의 비하전 또는 양이온성 폴리티오펜 또는 그의 혼합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 전자발광 어셈블리.

<화학식 Ia>



<화학식 Ib>

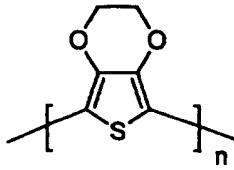


상기 식에서, Q³ 및 Q⁴는 서로 독립적으로, 수소, 치환되거나 비치환된 (C₁-C₁₈)-알킬, (C₂-C₁₂)-알케닐, (C₃-C₇)-시클로알킬, (C₇-C₁₅)-아르알킬, (C₆-C₁₀)-아릴, (C₁-C₁₈)-알콕시 또는 (C₂-C₁₈)-알킬옥시 에스테르이고, Q⁵ 및 Q⁶은 서로 독립적으로, 수소 또는 (C₁-C₁₈)-알킬, (C₂-C₁₂)-알케닐, (C₃-C₇)-시클로알킬, (C₇-C₁₅)-아르알킬, (C₆-C₁₀)-아릴, (C₁-C₁₈)-알콕시 또는 (C₂-C₁₈)-알킬옥시 에스테르이고, 이들 각각은 하나 이상의 술포네이트기로 치환되며, Q⁵가 수소인 경우, Q⁶은 수소가 아니고, Q⁶이 수소인 경우, Q⁵는 수소가 아니며, n은 2 내지 10,000의 정수이다.

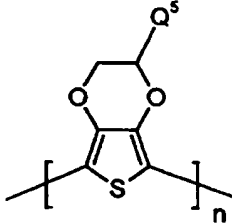
청구항4

제3항에 있어서, 양이온성 또는 비하전 폴리티오펜이 화학식 (Ia-1) 및 (Ib-1)를 가지는 것을 특징으로 하는 전자발광 어셈블리.

<화학식 Ia-1>



<화학식 Ib-1>



상기 식에서, Q^5 및 n 은 제3항에서 정의한 바와 같다.

청구항5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 카르복실산 및(또는) 중합체 술폰산의 음이온이 폴리음이온으로서 존재하는 것을 특징으로 하는 전자발광 어셈블리.

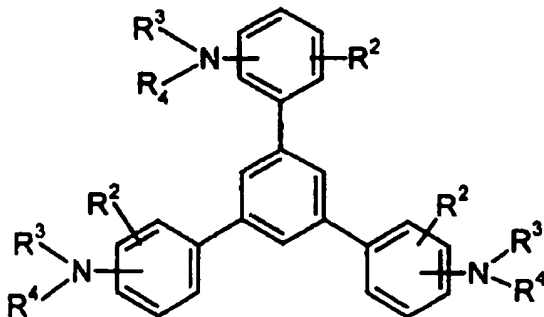
청구항6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리스티렌술폰산 및(또는) 이들의 알칼리 토금속염이 카운터이온으로서 존재하는 것을 특징으로 하는 전자발광 어셈블리.

청구항7

제1항에 있어서, 정공 주입 및(또는) 정공 수송 영역이 하기 화학식 (II)의 방향족 3급 아미노 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 전자발광 어셈블리.

<화학식 II>



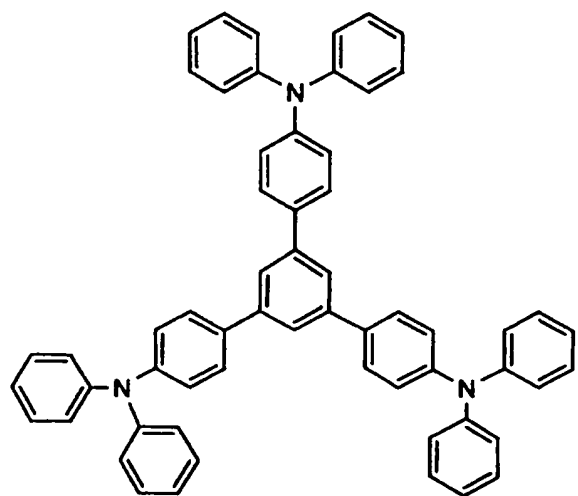
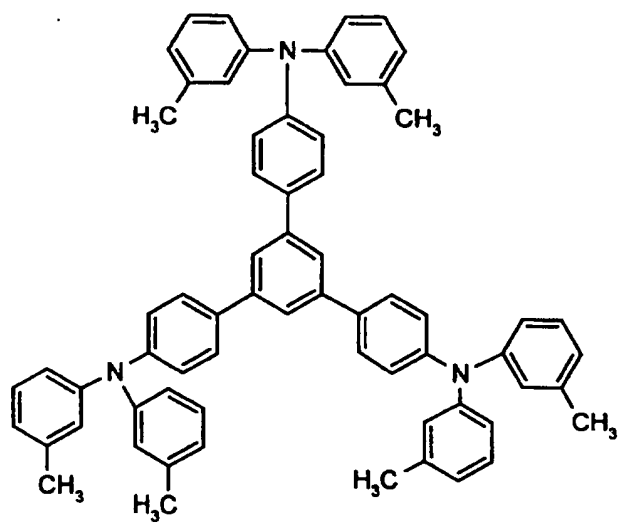
상기 식에서, R^2 는 수소, 치환되거나 비치환된 알킬 또는 할로겐이고, R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{10}) -알킬, 알콕시카르보닐-치환 (C_1-C_{10}) -알킬 또는 치환되거나 비치환된 아릴, 아르알킬 또는 시클로알킬이다.

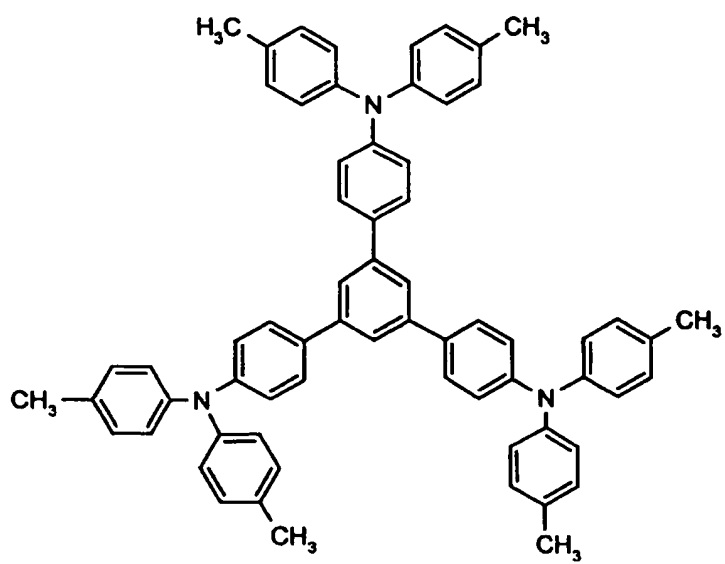
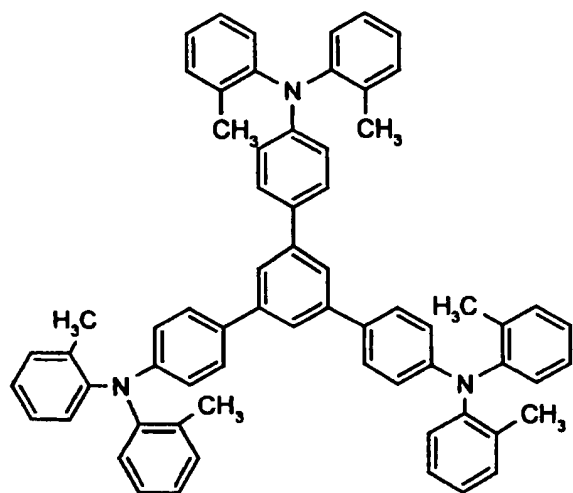
청구항8

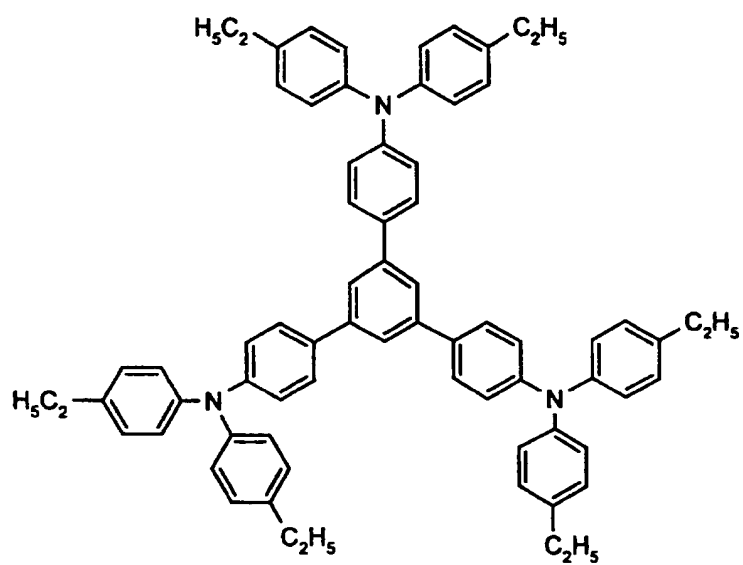
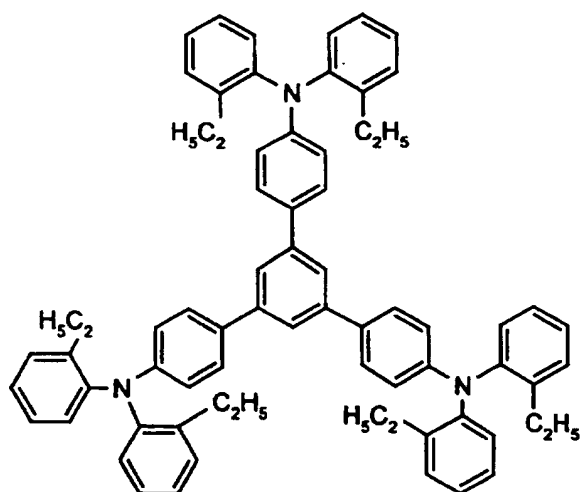
제7항에 있어서, 화학식 (II)에 있어서, R^2 가 수소 또는 (C_1-C_6) -알킬이고, R^3 및 R^4 가 서로 독립적으로 (C_1-C_6) -알킬, (C_1-C_4) -알콕시카르보닐- (C_1-C_6) -알킬, 또는 비치환되거나 (C_1-C_4) -알킬- 및(또는) (C_1-C_4) -알콕시-치환된 페닐, 나프틸, 페닐- (C_1-C_4) -알킬, 나프틸- (C_1-C_4) -알킬, 시클로펜틸 또는 시클로헥실인 것을 특징으로 하는 전자발광 어셈블리.

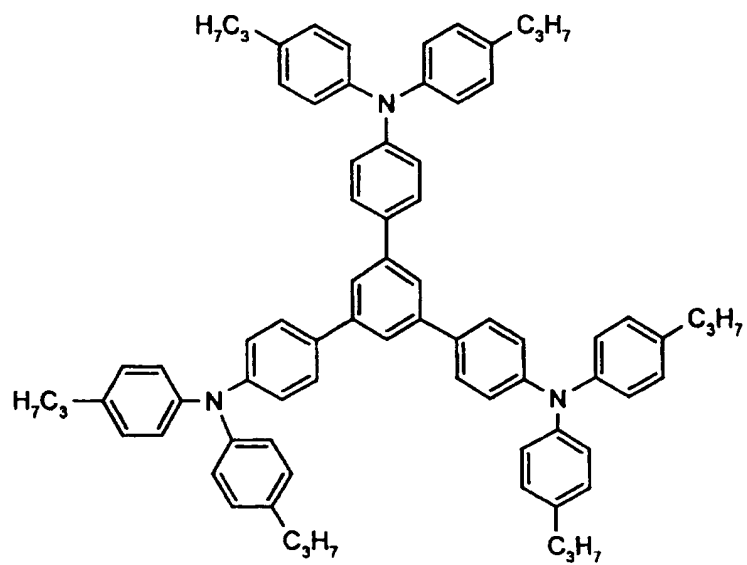
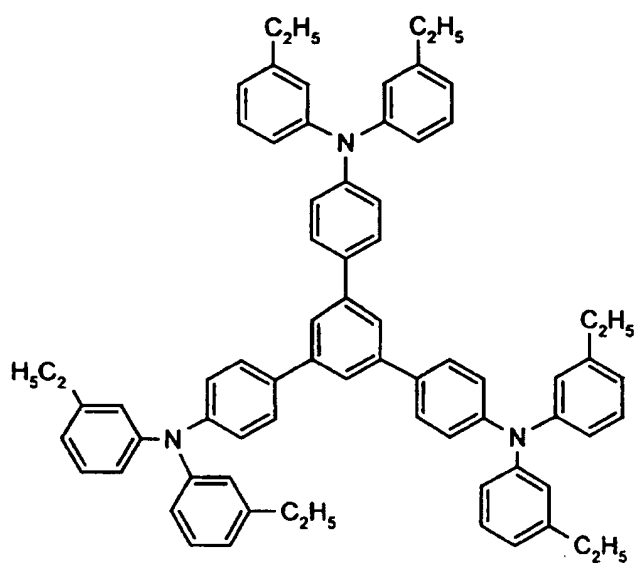
청구항9

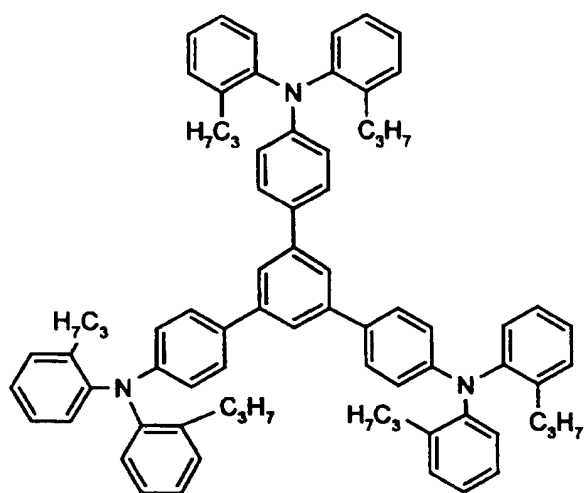
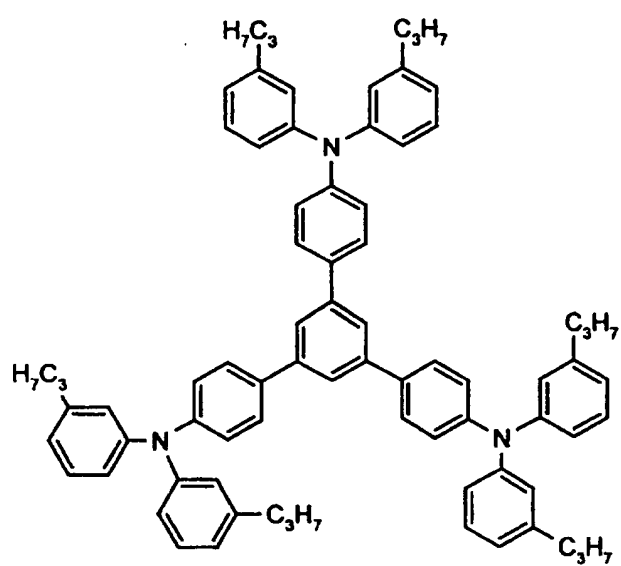
제7항에 있어서, 3급 아미노 화합물이 하기의 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전자발광 어셈블리.

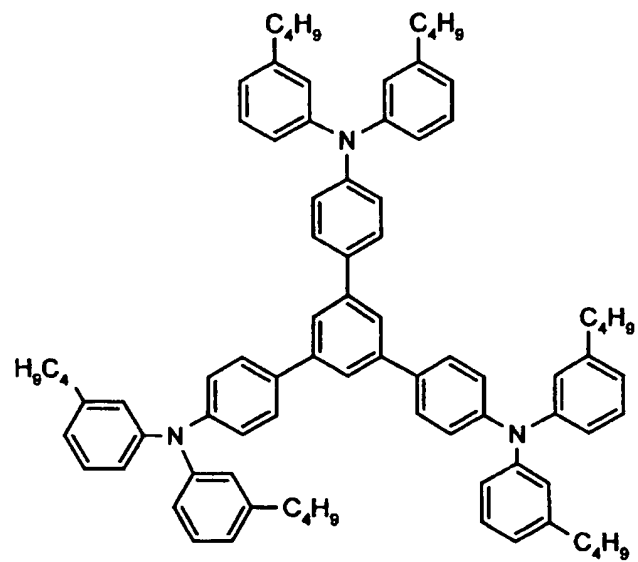
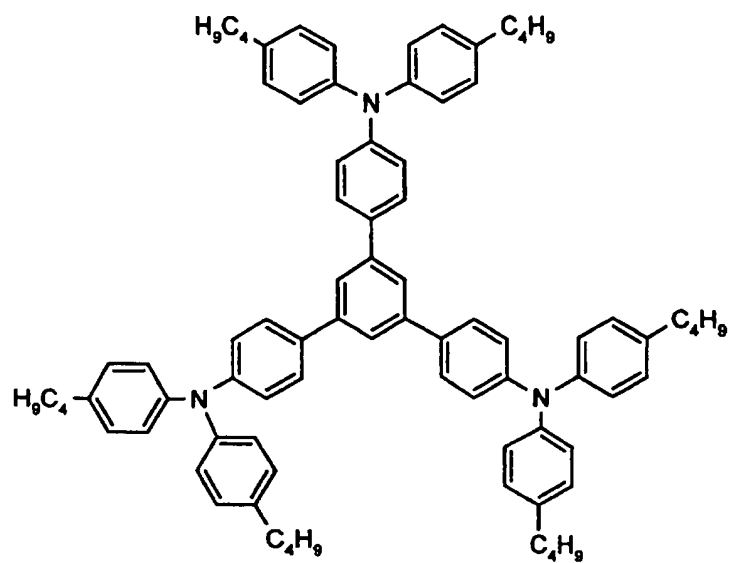


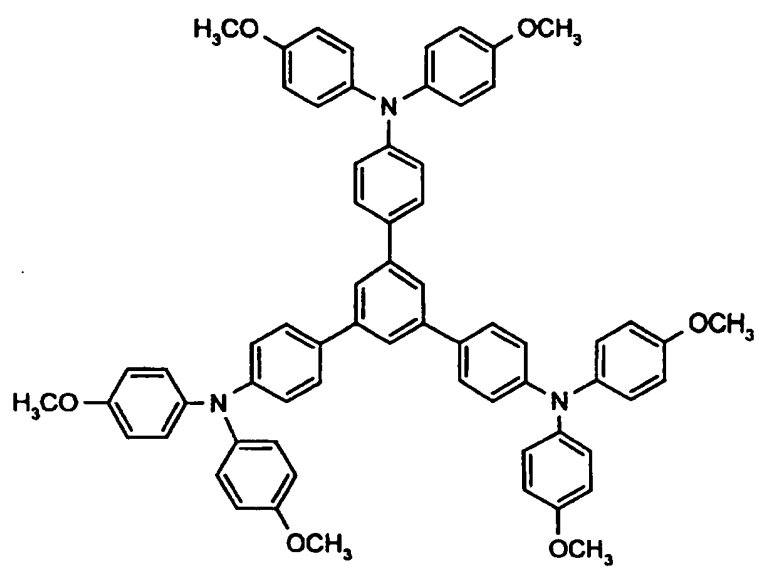
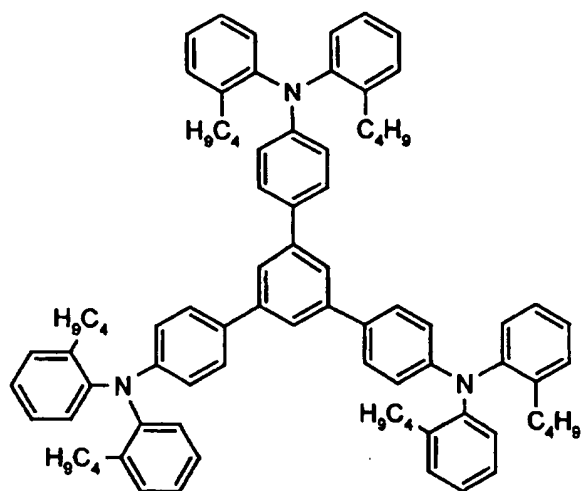


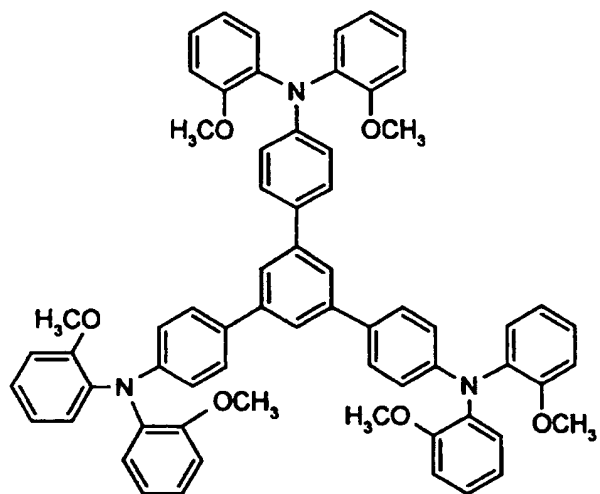
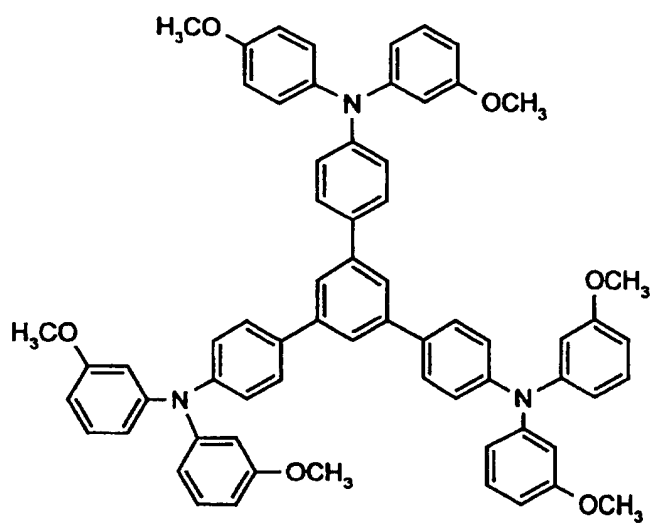


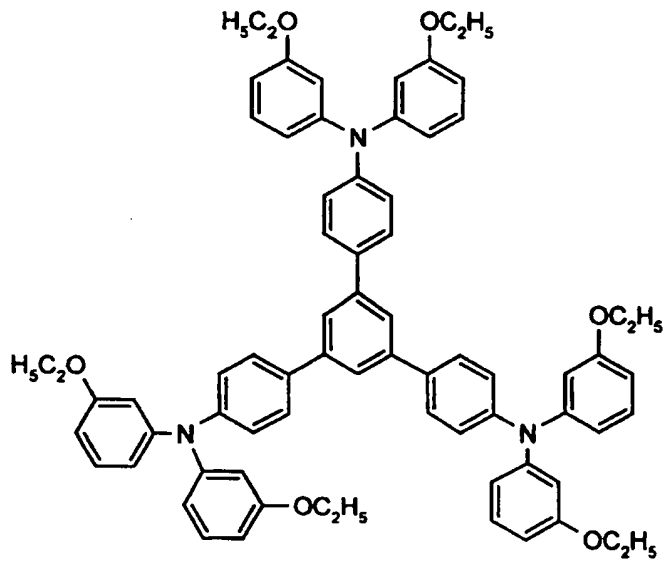
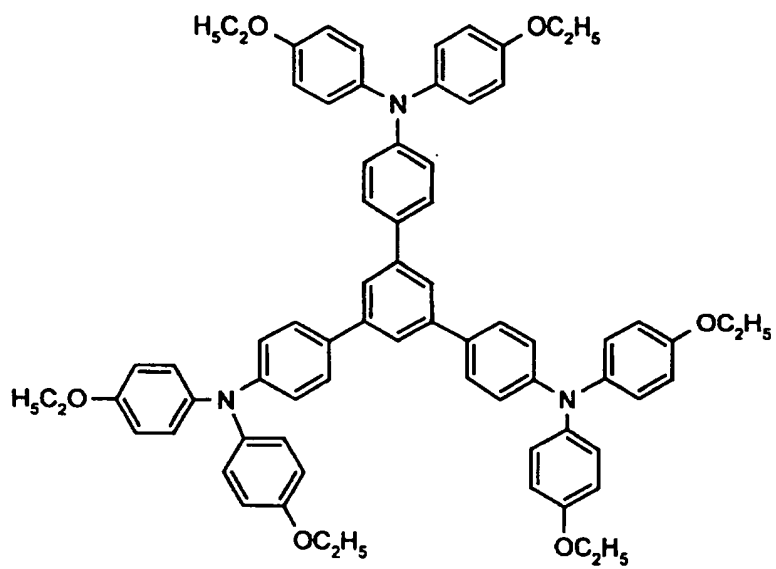


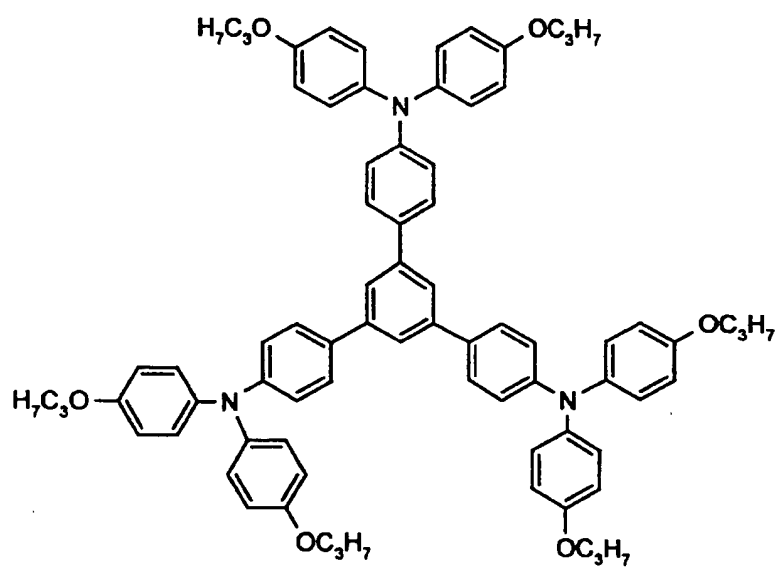
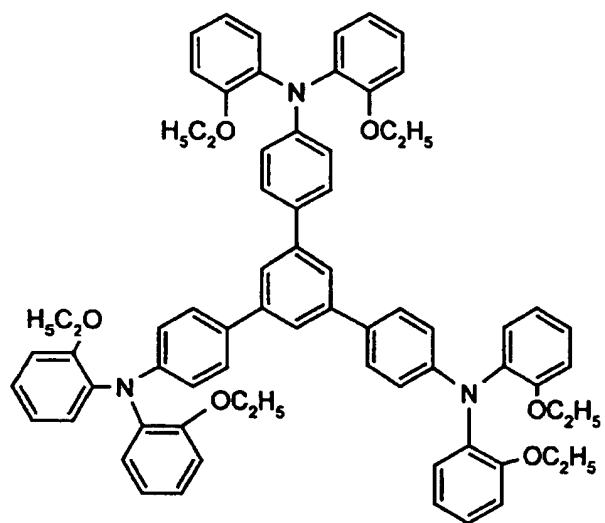


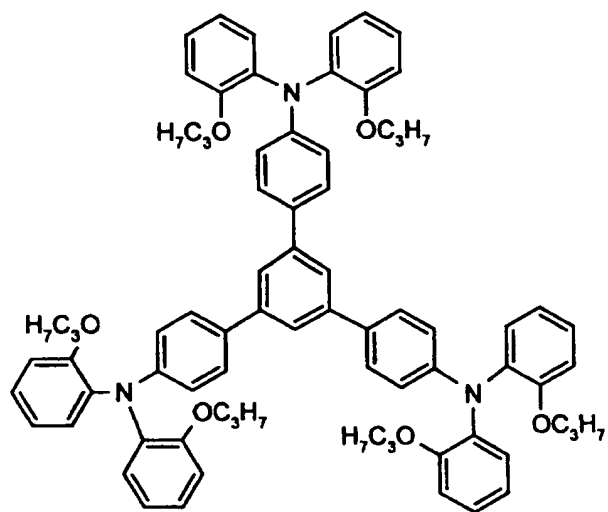
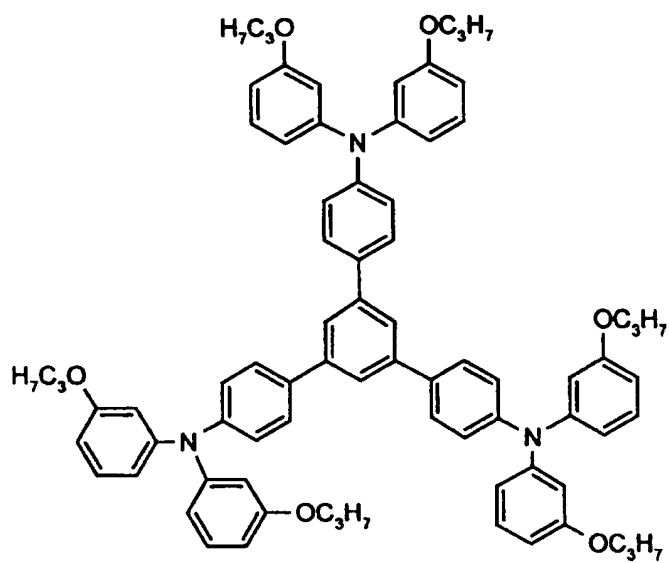


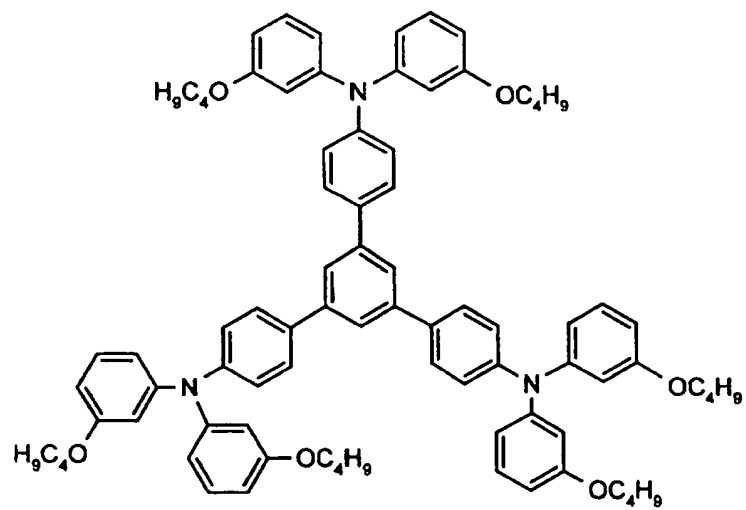
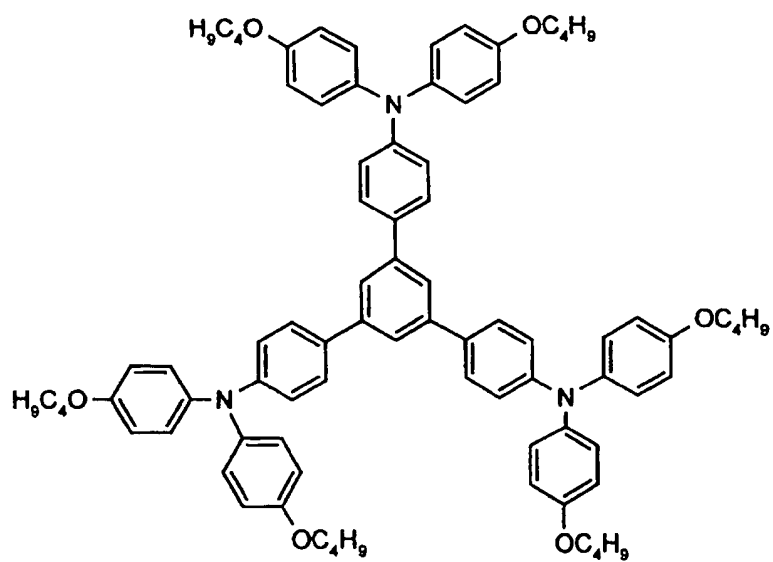


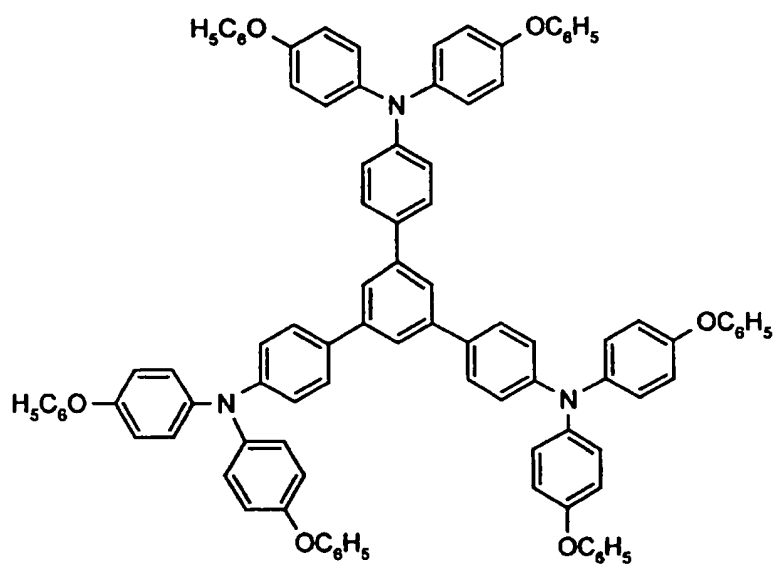
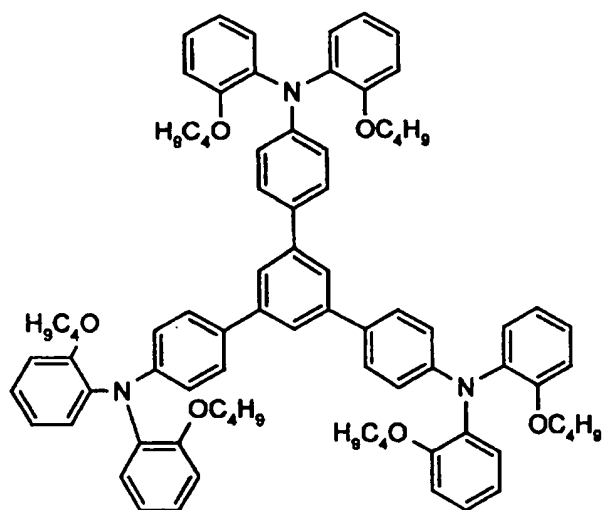


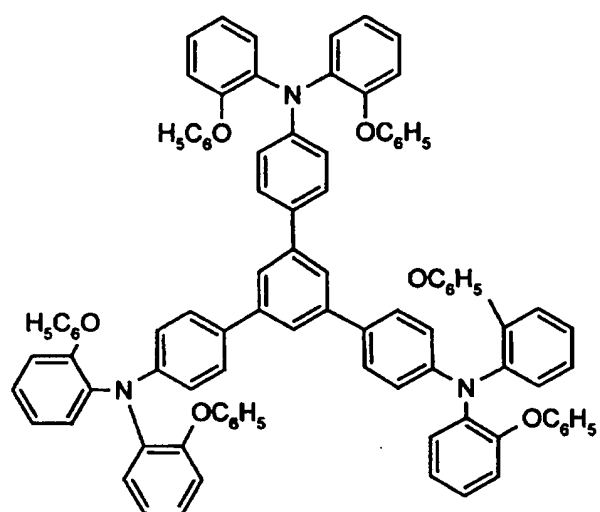
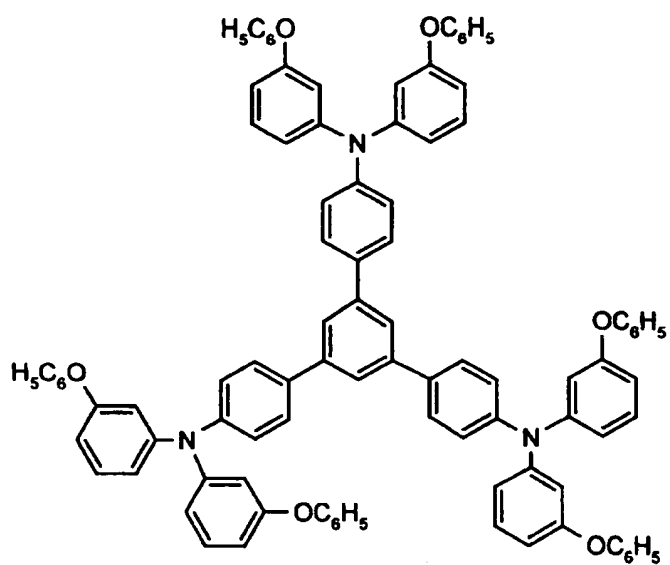


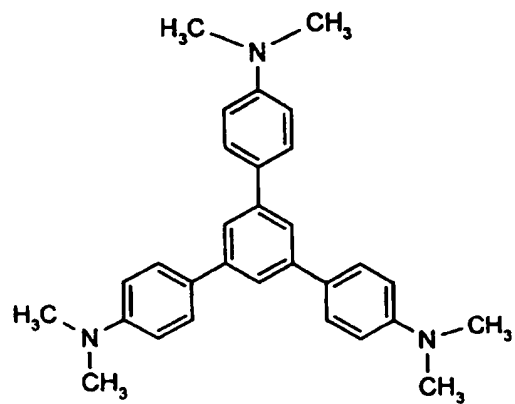
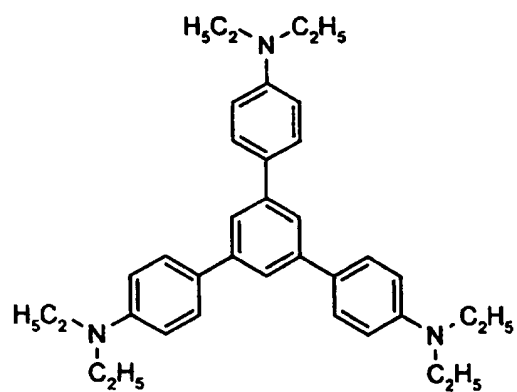
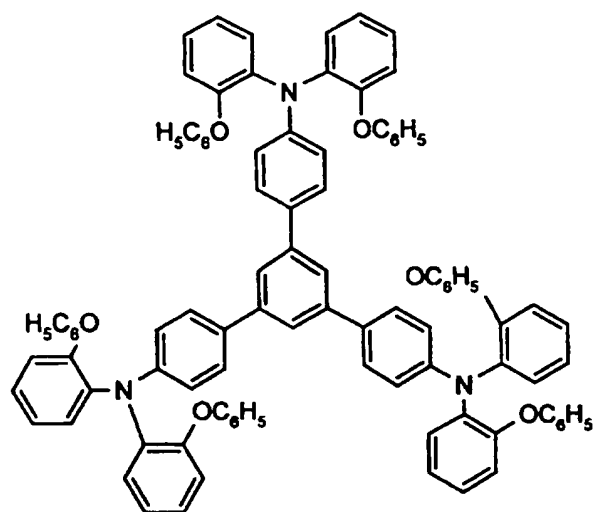


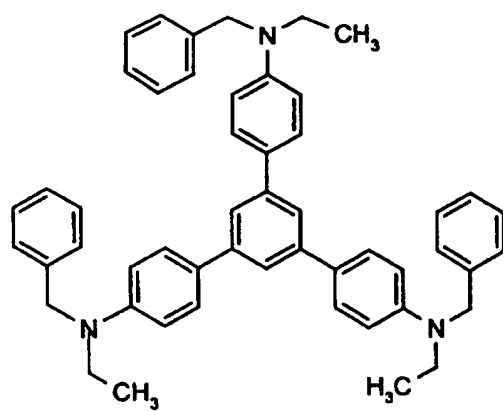
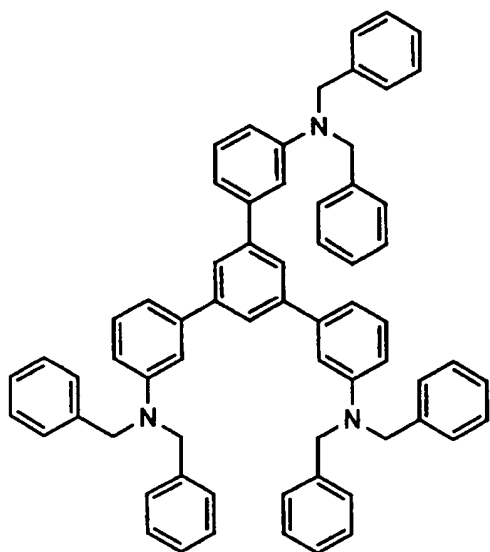


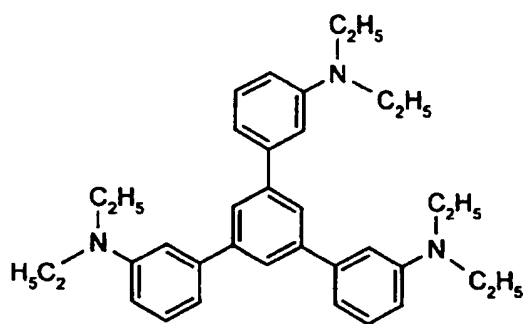
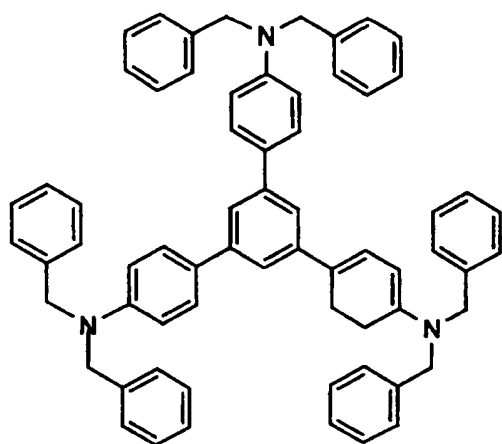








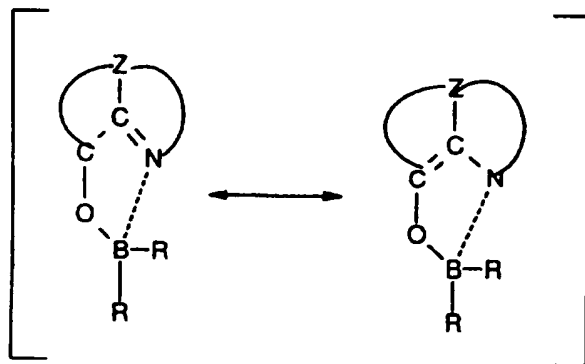




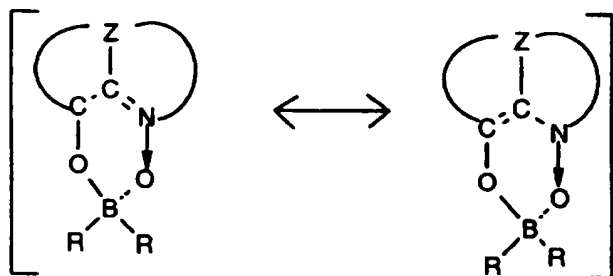
청구항10

제1항에 있어서, 붕소 착물이 화학식 (IIIa) 내지 (IIIg)의 화합물 중에 선택된 화합물인 것을 특징으로 하는 전자발광 어셈블리.

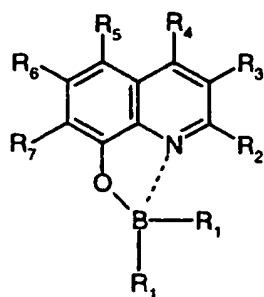
<화학식 IIIa>



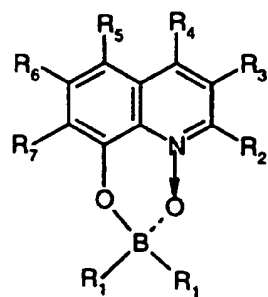
<화학식 IIIb>



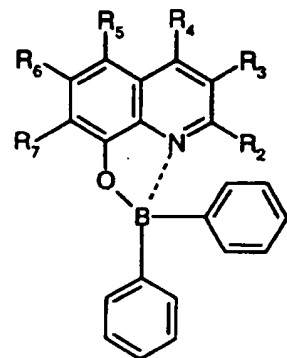
(상기 식에서, Z는 2 개 이상의 융합된 고리를 포함하는 구조를 완성하는 원자이고, R은 아릴 라디칼 또는 F 원자임)
 <화학식 IIIc>



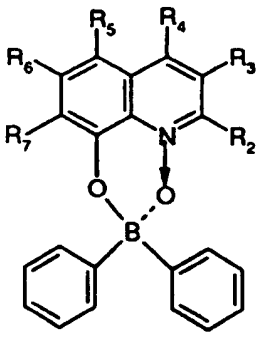
<화학식 IIIId>



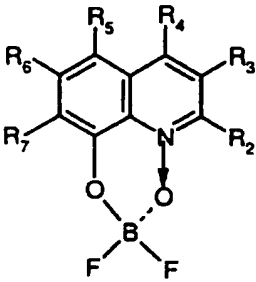
(상기 식에서, R₁은 치환되거나 비치환된 (C₆-C₁₀)-아릴 또는 할로겐이고, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ 및 R₇은 서로 독립적으로 수소, 치환되거나 비치환된 (C₁-C₁₆)-알킬, 할로겐, 술폰아미드, 시아노 또는 치환되거나 비치환된 아미노기임)
 <화학식 IIIe>



<화학식 IIIf>



〈화학식 IIIg〉



(상기 식에서, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ 및 R₇은 서로 독립적으로 수소, 분지되거나 비분지된 (C₁-C₁₂)-알킬, 염소, 술폰아미드 라디칼, 시아노 또는 치환된 아미노기임)

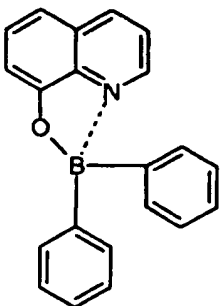
청구항11

제1항에 있어서, 투명한 결합체가 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 카르보네이트, 스티렌의 공중합체, 폴리술폰, 비닐-함유 단량체 기재 중합체, 폴리올레핀, 시클릭 올레핀 공중합체 및 페녹시 수지로 이루어진 군 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전자발광 어셈블리.

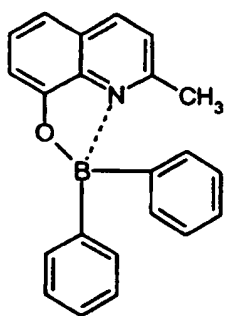
청구항12

제1항에 있어서, 봉소 착물이 하기의 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전자발광 어셈블리.

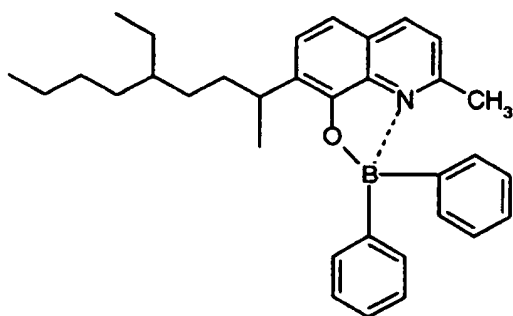
〈화학식 B1〉



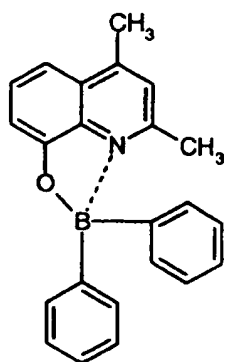
〈화학식 B2〉



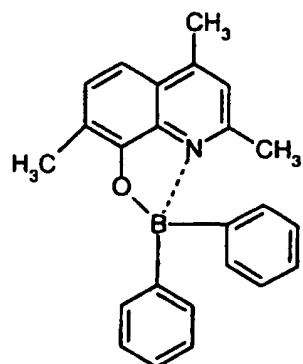
〈화학식 B3〉



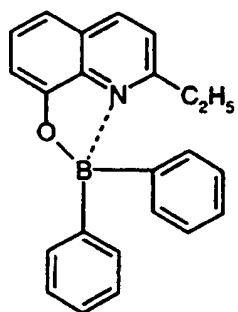
〈화학식 B4〉



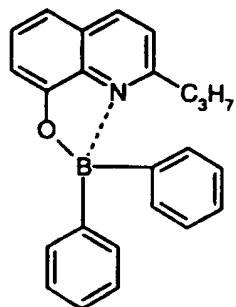
〈화확식 B5〉



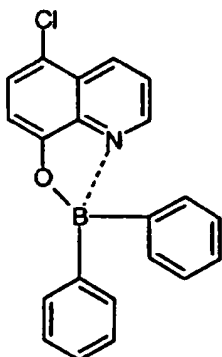
<화학식 B6>



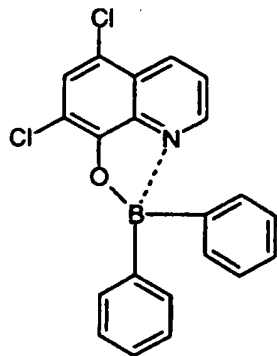
〈화학식 B7〉



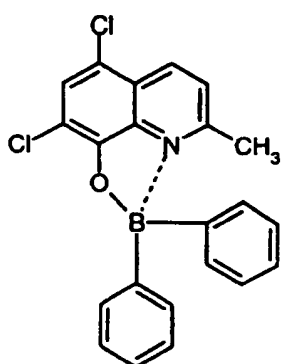
〈화학식 B8〉



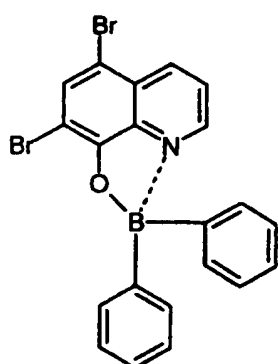
〈화학식 B9〉



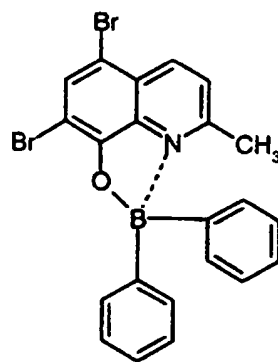
〈화학식 B10〉



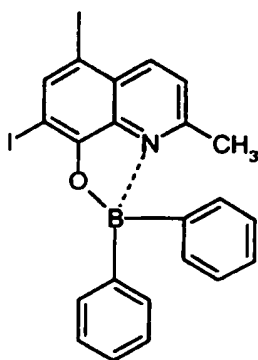
〈화학식 B11〉



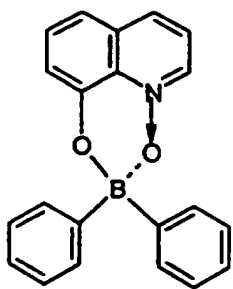
〈화학식 B12〉



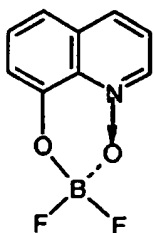
〈화학식 B13〉



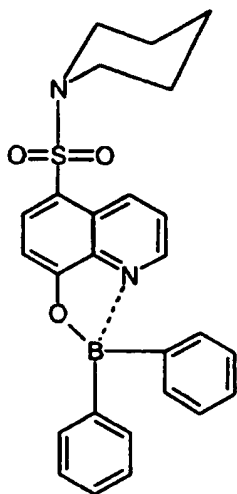
〈화학식 B14〉



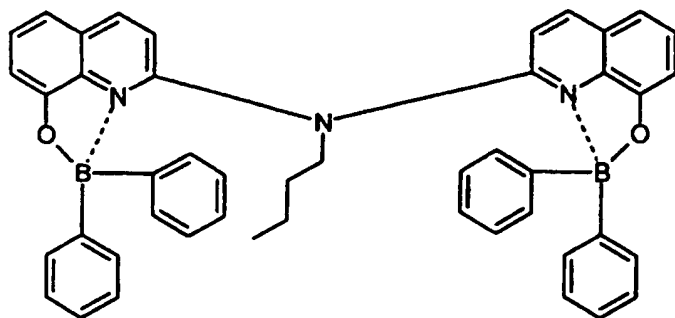
〈화학식 B15〉



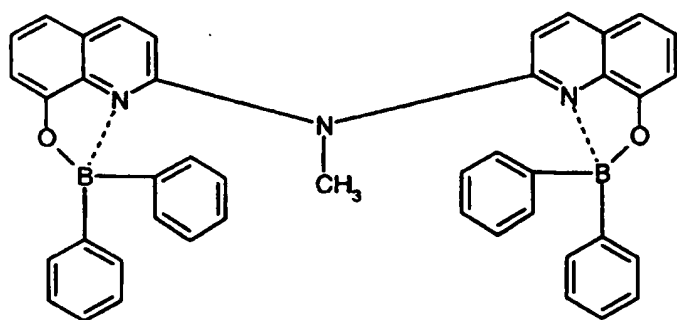
〈화학식 B16〉



〈화학식 B17〉



〈화학식 B18〉



〈화학식 B19〉

